

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

2 383 660

(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 78 07363**

(54) Composition et procédé de traitement de matières kératiniques avec des polymères cationiques et anioniques.

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>2</sup>). A 61 K 7/06.

(22) Date de dépôt ..... 14 mars 1978, à 16 h 19 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée dans le Grand-Duché de Luxembourg le 15 mars 1977, n. 76.955 au nom de la demanderesse.*

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande ..... B.O.P.I. — «Listes» n. 41 du 13-10-1978.

(71) Déposant : Société anonyme dite : L'OREAL, résidant en France.

(72) Invention de : Jean-François Grollier, Claire Fiquet, née Clorgues, Chantal Fourcadier, Claude Dubief et Danièle Cauwet, née Crozes.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Alain Casalonga, 8, avenue Percier, 75008 Paris.

La présente invention est relative à de nouvelles compositions à base de polymères, destinées à être utilisées dans le traitement des matières kératiniques et, en particulier, dans le traitement des cheveux ainsi que dans le traitement de la peau et des ongles.

5 On souhaite généralement obtenir, par exemple lors d'un traitement des fibres kératiniques tel, qu'en particulier, les cheveux, un démêlage facile, un toucher agréable, une souplesse des cheveux mouillés, ceux-ci devant, par ailleurs, être faciles à mettre en plis et être non poisseux.

En ce qui concerne les cheveux secs, les traitements visent à obtenir des  
10 cheveux brillants, faciles à coiffer, non électriques, nerveux, doux au toucher, non poisseux, qui aient une bonne tenue, qui ne regraissent pas vite et qui donnent du volume à la chevelure.

On connaît de nombreuses compositions contenant, soit des polymères anioniques, soit des polymères cationiques. Ces compositions, si elles présentent un  
15 intérêt pour l'utilisateur dans la mesure où elles apportent certaines propriétés, notamment cosmétiques, ne permettent toutefois pas d'obtenir, simultanément, toutes les qualités recherchées.

Il en est de même pour le traitement de la peau par les compositions de polymères où on cherche à éviter que le revêtement soit glissant ou poisseux ou  
20 dans le traitement des ongles où le film doit être brillant et dur tout en gardant une bonne souplesse évitant la rupture sous les contraintes mécaniques auxquelles ils sont soumis.

Parmi ces différents polymères, les polymères anioniques sont connus pour apporter certaines propriétés telles que le durcissement de la fibre kératinique  
25 et la tenue de la chevelure. Ces polymères présentent, par ailleurs, des caractéristiques de brillance intéressantes, que l'on souhaite pouvoir utiliser dans le traitement des matières kératiniques.

Les polymères anioniques présentent, cependant, l'inconvénient de mal se fixer sur les matières kératiniques. C'est ainsi que lorsqu'on les applique sur  
30 les cheveux dans des compositions qui ne sont pas destinées à être rincées telles que des lotions de mise en plis, des laques, des lotions restructurantes, on constate souvent un poudrage résultant d'une trop grande friabilité et à une mauvaise substantivité.

Ces polymères anioniques, bien que préconisés, ne peuvent, par ailleurs,  
35 être utilisés efficacement dans des compositions destinées à être rincées telles que des shampooings, ni dans des lotions dites rincées, utilisées pour obtenir un effet de conditionnement des cheveux ou dans des crèmes de traitement appliquées avant ou après coloration, décoloration, shampooing ou permanente. Ces polymères, comme cela est bien connu, s'éliminent, en grande partie, en effet, au lavage.

L'un des buts recherchés par la présente invention est de fixer des polymères anioniques à la matière kératinique qui peut être constituée, notamment, par les cheveux, la peau ou les ongles.

La demanderesse a découvert qu'il était possible, et contrairement à  
5 l'enseignement de l'état antérieur de la technique, de fixer les polymères anioniques sur les matières kératiniques, en quantités pouvant être importantes, même au moyen de compositions destinées à être rincées.

Les polymères cationiques sont bien connus dans l'état de la technique et se caractérisent, en particulier, par leur substantivité qui est d'autant  
10 plus importante que le caractère cationique est plus marqué, et leur permet de se fixer et de se maintenir en particulier sur les cheveux. Ces polymères, lorsqu'ils sont utilisés sur les cheveux en facilitent le démêlage et leur communiquent douceur et souplesse.

Cependant, leur utilisation isolée ne permet pas de conférer aux matières  
15 kératiniques et, en particulier, aux cheveux, aux ongles et à la peau, toutes les propriétés cosmétiques recherchées.

C'est ainsi que lorsqu'ils sont utilisés dans des compositions de traitement de la peau, ils présentent l'inconvénient de rendre la peau glissante et poisseuse ; lorsqu'ils sont utilisés dans le traitement des cheveux, ceux-ci  
20 manquent souvent de tenue; lorsqu'ils sont utilisés dans le traitement des ongles, le revêtement est trop souple.

La demanderesse a découvert, de manière surprenante, que l'accrochage de polymères anioniques à la matière kératinique était possible par leur utilisation en combinaison avec des polymères cationiques.

25 Cet accrochage de polymères anioniques à la matière kératinique, par l'intermédiaire de polymère cationique, est dû, essentiellement, à une interaction entre ces deux types de polymères. Bien que la nature exacte de cette interaction ne soit pas parfaitement connue, on suppose que, dans certains cas, il s'agit d'un complexe pouvant être resolubilisé ultérieurement en cas de précipitation.

30 Cette interaction permet, par ailleurs, d'obtenir des résultats propres au produit résultant de celle-ci.

L'invention a donc pour objet principal, une composition destinée à être utilisée dans le traitement des matières kératiniques contenant au moins un polymère anionique et au moins un polymère cationique.

35 Un autre objet de l'invention est constitué par un procédé de fixation de polymères anioniques sur une matière kératinique.

D'autres objets résulteront de la description et des exemples qui suivent.

Les compositions, selon l'invention, sont, en général, destinées à être  
40 utilisées en cosmétique. Elles peuvent être employées, notamment, dans le traitement des cheveux, des ongles et de la peau.

C'est ainsi que l'utilisation de l'association d'un polymère cationique avec un polymère anionique dans des lotions de mise en plis, des lotions restructurantes pour les cheveux, a permis de constater une diminution sensible du poudrage.

5 L'association conduit, de façon surprenante, lorsqu'elle est appliquée sur les ongles à un durcissement de ceux-ci.

La peau traitée avec des lotions du type "après rasage", "eau de toilette" reste lisse et souple.

10 Le résultat le plus surprenant est obtenu, toutefois, avec des compositions destinées à être rincées.

Il est possible, grâce à l'utilisation, sur les cheveux, de l'association selon l'invention, d'effectuer directement après un shampoing contenant l'association, selon l'invention, des mises en plis ayant une bonne tenue dans le temps. Les cheveux traités avec ces shampoings de même qu'avec les lotions  
15 dénommées "rinse", les crèmes de traitement ainsi que toute composition dont l'application est habituellement suivie d'un rinçage, ont une bonne tenue dans le temps, du volume, du brillant et ont une électricité statique réduite.

On constate, par ailleurs, que la peau traitée avec une composition destinée à être rincée, telle qu'une mousse à raser, reste souple et lisse.

20 Certaines associations prévues dans le cadre de la présente invention peuvent être préférées suivant le résultat souhaité.

C'est ainsi que lorsqu'on souhaite obtenir, lors d'un traitement des cheveux, une bonne tenue, des résultats particulièrement intéressants sont constatés en utilisant en combinaison avec les polymères anioniques, des polymères cationiques fortement ou moyennement substantifs tels que ceux comportant un grand nombre de motifs à amine tertiaire ou quaternaire ; lorsqu'on souhaite obtenir une chevelure douce, souple ayant du volume et d'électricité statique réduite, on constate des résultats intéressants en associant avec les polymères cationiques des polymères anioniques dérivés d'acide carboxylique et, en particulier, ceux dérivant d'acide  
25 acrylique ou méthacrylique, d'acide crotonique comportant au moins un motif différent de l'acétate de vinyle, ou d'anhydride maléique.

30 L'association donne des résultats avantageux lorsqu'elle est utilisée en combinaison avec un agent tensio-actif. Cet agent tensio actif peut jouer un rôle d'agent de transfert de l'association sur la matière kératinique et, dans certains cas, d'agent de solubilisation du précipité qui peut se former pour certaines associations de polymères cationiques et anioniques.

Des résultats intéressants sont obtenus, notamment, en associant le polymère cationique le plus substantif avec un agent tensio-actif faiblement anionique mais suffisant pour solubiliser, en cas de précipité, l'association pour entraîner  
40 le maximum de polymères anioniques sur les cheveux et pour obtenir une bonne tenue.



On utilisera de préférence, des agents tensio-actifs non ioniques à faiblement anioniques, en combinaison avec des polymères cationiques moyennement substantifs, du type des polyamino-amides ou des polyalkylène amines et des polymères anioniques ; des agents tensio-actifs fortement anioniques avec des polymères cationiques très substantifs du type cyclopolymères ou à ammonium quaternaire et des polymères anioniques.

En cas de formation de précipité lors du mélange du polymère anionique et du polymère cationique, il est possible d'utiliser en plus ou à la place de l'agent tensio-actif des solvants cosmétiquement acceptables ou de redissoudre le complexe par addition d'un excès soit du polymère anionique soit du polymère cationique.

Il est enfin possible d'agir sur le pH de la composition en vue de se trouver en solution. Il est ainsi possible de préparer et d'appliquer la composition selon l'invention sur la matière kératinique à un pH auquel l'association est soluble en milieu aqueux et d'appliquer ensuite une seconde composition pour se trouver à un pH au niveau de la matière kératinique donnant lieu à un dépôt maximum et, en particulier, à une précipitation de l'association sur la matière kératinique.

Une autre possibilité peut consister à préparer la composition dans des conditions de pH auxquelles l'association est soluble, de lyophiliser celle-ci et de préparer la composition juste avant l'application sur la matière kératinique par dissolution dans le milieu approprié.

L'association selon l'invention peut enfin se former au niveau de la matière kératinique, tels que les cheveux, ce qui peut présenter un intérêt lorsque les polymères ont tendance à précipiter dans les conditions d'application normales de la composition. Il est ainsi possible d'appliquer successivement une lotion ou un shampooing contenant le polymère cationique puis un shampooing contenant un polymère anionique, ce traitement pouvant comporter, éventuellement, une étape de rinçage intermédiaire ; de procéder à une permanente en utilisant dans la première composition réductrice, un polymère cationique et dans la seconde composition le polymère anionique avec l'agent fixateur de permanente. Ce procédé en deux temps permet, également, d'opérer dans des conditions de pH différent, ajustées de façon à se trouver dans les conditions de solubilité de chaque polymère et pour obtenir lors du mélange un pH donnant lieu à un bon dépôt sur la matière kératinique de l'association selon l'invention.

La composition à base de polymères destinée au traitement des matières kératiniques et, de préférence, au traitement des cheveux, de la peau ou des ongles, selon l'invention, est essentiellement caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un polymère anionique et au moins un polymère cationique en milieu solvant.

Les polymères anioniques utilisés dans l'association selon l'invention présentent un poids moléculaire d'environ 500 à environ 5 millions et avantageusement d'environ 10 000 à environ 3 millions.

5 Les polymères cationiques utilisés dans l'association selon l'invention présentent un poids moléculaire d'environ 500 à environ 2 millions.

Les polymères cationiques utilisables dans la présente invention comportent un nombre important d'amines primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire.

Les polymères anioniques utilisables dans l'invention possèdent un nombre important de groupements sulfoniques, carboxyliques ou phosphoriques.

10 Les compositions ont un pH variant de 2 à 11 et, de préférence, de 4 à 10 et peuvent se présenter sous forme de solutions aqueuses, hydroalcooliques, de gels, d'émulsions, de crèmes, de lait, de dispersions.

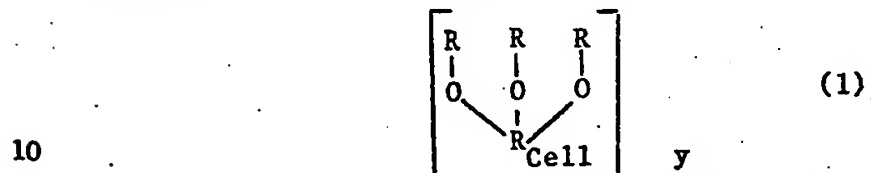
Le milieu solvant peut être constitué par de l'eau ou tout autre solvant organique ou inorganique cosmétiquement acceptable ou un mélange de ceux-ci.

Les polymères cationiques utilisables dans la présente invention comportent un nombre important d'amines primaires, secondaires, tertiaires et/ou quaternaires. Ils ont un poids moléculaire d'environ 500 à environ 5 millions.

Parmi les polymères cationiques qui peuvent être utilisés selon

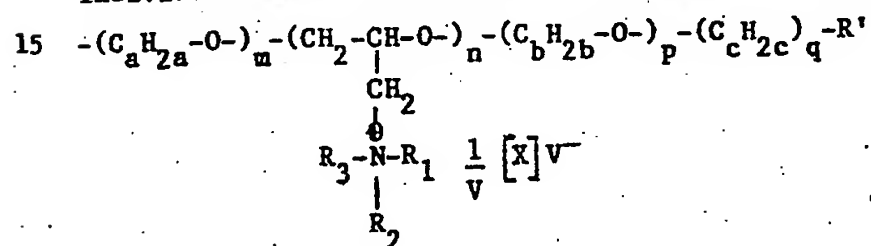
5 l'invention, on peut citer :

(1) - les dérivés quaternaires d'éthers de cellulose décrits dans le brevet français n° 1 492 597 incorporé par référence répondant à la formule développée :



où  $R_{\text{Cell}}$  est le reste d'un motif anhydroglucose,

y est un nombre valant environ 50 à environ 20 000 et chaque R représente individuellement un substituant qui est un groupe de formule générale :



où

20 a est un nombre entier valant 2 ou 3 ;

b est un nombre entier valant 2 ou 3 ;

c est un nombre entier valant 1 à 3 ;

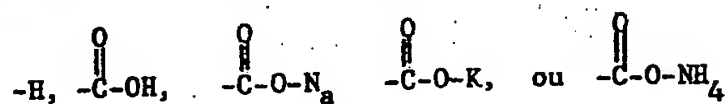
m est un nombre entier valant 0 à 10 ;

n est un nombre entier valant 0 à 3 ;

25 p est un nombre entier valant 0 à 10 ;

q est un nombre entier valant 0 ou 1 ;

R' est un radical de formule :



30 étant bien entendu que lorsque q est égal à zéro R' représente -H ;

$R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$ , pris individuellement, représentent chacun un radical alkyle, aryle,

aralkyle, alkaryle, cycloalkyle, alcoxyalkyle ou alcoxyaryle, chacun des radicaux

$R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  pouvant contenir jusqu'à 10 atomes de carbone, étant bien entendu que

35 lorsqu'il s'agit d'un radical alcoxyalkyle il y a au moins 2 atomes de carbone qui séparent l'atome d'oxygène de l'atome d'azote, et étant encore bien entendu

que le nombre total des atomes de carbone présents dans les radicaux représentés

par  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  est compris entre 3 et 12 ;

$R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$ , pris ensemble, peuvent représenter avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés l'un des radicaux suivants : pyridine,  $\alpha$  - méthylpyridine, 3,5 - diméthylpyridine, 2,4,6 - triméthylpyridine, N - méthylpipéridine, N - éthyl - pipéridine, N - méthyl - morpholine ou N - éthyl - morpholine;

5 X est un anion ;

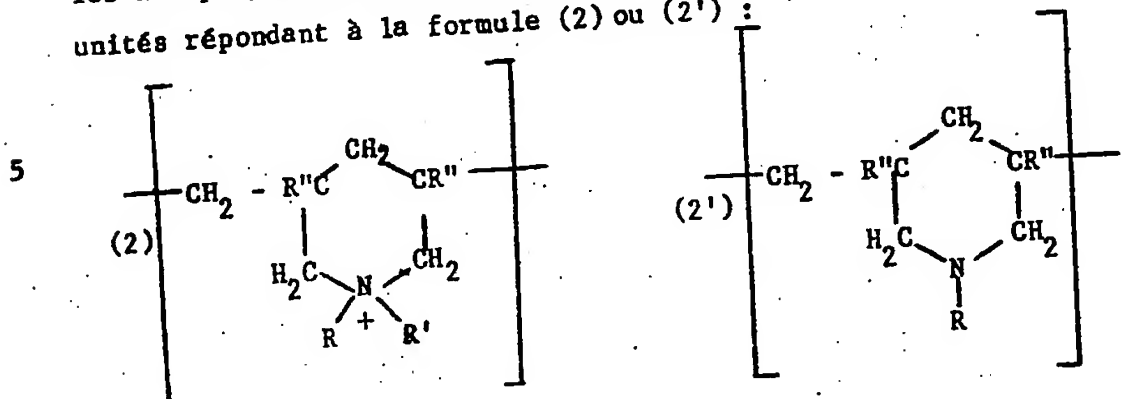
V est un nombre entier égal à la valence de X ;

la valeur moyenne de n par motif anhydroglucose de cet éther de cellulose est comprise entre 0,01 et environ 1, et la valeur moyenne de (m + n + p + q) par motif anhydroglucose de cet éther de cellulose est comprise entre environ  
10 0,01 et environ 4.

Les polymères plus particulièrement préférés sont ceux répondant à la formule (1) ci-dessus dans laquelle a et b sont égaux à 2, q est égal à 0, m, n et p ayant les valeurs susmentionnées  $R'$  désigne hydrogène,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  désignent méthyle. Les valeurs moyennes par motif anhydroglucosique sont  
15 de 0,35 à 0,45 pour n et 1 à 2 pour la somme m + p, X désigne chlorure.

Les éthers préférés selon l'invention ont des viscosités à 25°C de 50 à 35 000 centipoises, en solutions aqueuses à 2 % en poids, mesurées par la méthode ASTM D-2364-65 (viscosimètre Brookfield, modèle LVF, 30 tr/mn, broche n° 2), et ceux particulièrement préférés sont ceux produits par la  
20 firme Union Carbide Corporation, sous les marques "JR-125", "JR-400" et "JR-30M", qui désignent respectivement un polymère du type décrit ci-dessus, de viscosité égale à 125 centipoises, 400 centipoises et 30 000 centipoises.

(2) - Les cyclopolymères solubles dans l'eau ayant un poids moléculaire de 20.000 à 3.000.000 choisis parmi les homopolymères et copolymères ci-après, les homopolymères comportant comme constituant principal de la chaîne, des unités répondant à la formule (2) ou (2') :



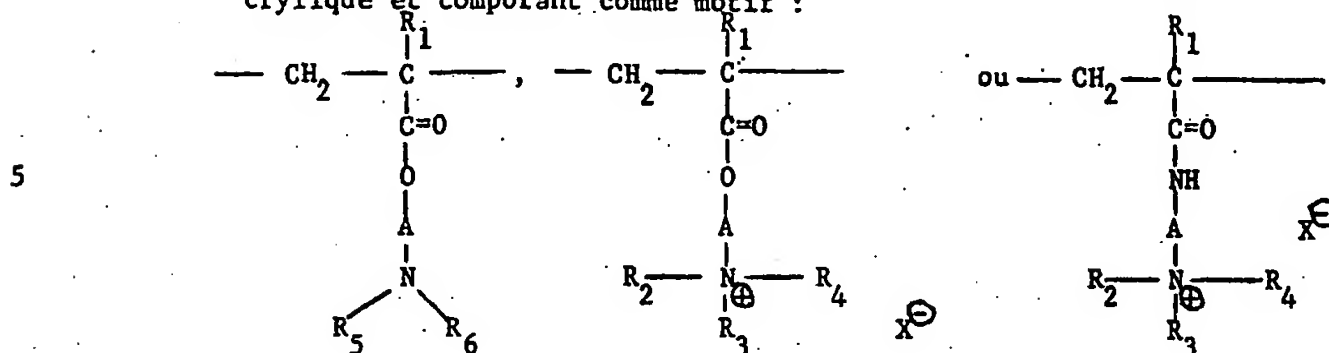
10 dans laquelle R'' désigne hydrogène ou méthyle, R et R' désignent indépendamment l'une de l'autre, un groupement alcoyle ayant de 1 à 22 atomes de carbone, un groupement hydroxyalcoyle dans lequel le groupement alcoyle a de préférence 1 à 5 atomes de carbone, un groupement amidoalcoyle inférieur et où R et R' peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés des groupes hétérocycliques tels que pipéridinyle ou morpholinyle, associé à un anion cosmétique acceptable.

15 Les copolymères peuvent être des copolymères d'acrylamide ou de diacétone acrylamide et de monomères fournissant dans le copolymère obtenu les motifs répondant à la formule (2). Ces polymères se présentent sous forme d'acétate, de borate, bromure, chlorure, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate, succinate.

25 Parmi les polymères d'ammonium quaternaire du type ci-dessus définis, ceux qui sont plus particulièrement préférés, sont l'homopolymère de chlorure de diméthyl diallyl ammonium vendu sous la dénomination MERQUAT 100 ayant un poids moléculaire inférieur à 100 000 et le copolymère de chlorure de diméthyl diallyl ammonium et d'acrylamide ayant un poids moléculaire supérieur à 500 000 et vendu sous la dénomination de MERQUAT 550 par la société MERCK.

30 Ces cyclopolymères sont décrits dans le brevet français 2 080 759 et son certificat d'addition n° 2 190 406. Les homopolymères et copolymères de formules (2) et (2') peuvent être préparés comme décrit dans les brevets n° 2 926 161, 3 288 770 ou 3 412 013, ces différents brevets étant incorporés par référence dans la présente description. EUA

(3) - Homopolymères ou copolymères dérivés d'acide acrylique ou méthacrylique et comportant comme motif :



dans lequel  $\text{R}_1$  est H ou  $\text{CH}_3$

- 10 A est un groupe alcoyl linéaire ou ramifié de 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe hydroxyalcoyl de 1 à 4 atomes de carbone.  
 $\text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4$  identique ou différent est un groupe alcoyl, ayant 1 à 18 atomes de carbone, benzyl.  
 $\text{R}_5, \text{R}_6$  : H ou alcoyl ayant 1 à 6 atomes de carbone.
- 15 X désigne halogène tel que chlore, brome, méthosulfate.

Le ou les comomères utilisables appartiennent à la famille de :

- l'acrylamide,
  - méthylacrylamide,
  - diacétone acrylamide,
- 20 - acrylamide et méthacrylamide substitué à l'azote par des alcoyls inférieurs,  
 - esters d'alcoyls des acides acryliques et méthacryliques,  
 - la vinylpyrrolidone.  
 - esters vinyliques

A titre d'exemple, on peut citer :

- le copolymère d'acrylamide et de  $\beta$  méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium méthosulfate vendu sous les dénominations Reten 205, 210, 220 et 240 par la Société Hercules.
- les copolymères de méthacrylate d'éthyle, méthacrylate d'oleyl,  $\beta$  méthacryloyloxydiéthyl méthylammonium méthosulfate référencés sous le nom de Quaternium 38 dans le Cosmetic Ingredient Dictionary.
- 30 - le copolymère de méthacrylate d'éthyle, méthacrylate d'abiéthyl et  $\beta$  méthacryloyloxydiéthyl méthylammonium méthosulfate référencé sous le nom de Quaternium 37 dans le Cosmetic Ingredient Dictionary.
- le polymère de  $\beta$  méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium bromure référencé sous le nom de Quaternium 49 dans le Cosmetic Ingredient Dictionary.
- 35 - le copolymère de  $\beta$  méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium méthosulfate et  $\beta$  méthacryloyloxystéaryldiméthylammonium méthosulfate référencé sous le nom de Quaternium 42 dans le Cosmetic Ingredient Dictionary.

- le copolymère d'aminoéthylacrylate phosphate/acrylate vendu sous la dénomination Catrex par la Société National Starch, qui a une viscosité de 700 cps à 25°C dans une solution aqueuse à 18 %,

ainsi que les composés décrits dans le brevet USP 3.372.149 incorporé par référence,  
5 - les copolymères cationiques greffés et réticulés ayant un poids moléculaire de 10.000 à 1.000.000 et de préférence de 15.000 à 500.000 résultant de la copolymérisation :

- a) d'au moins un monomère cosmétique,
- b) de méthacrylate de diméthylaminoéthyle,
- 10 c) de polyéthylène glycol, et
- d) d'un réticulant poly insaturé,

décrits dans le brevet français 2 189 434 incorporé par référence,

Le réticulant est pris dans le groupe constitué par : le diméthacrylate d'éthylène glycol, les phtalates de diallyle, les divinylbenzènes, le tétraallyloxyéthane et les polyallylsucrozes ayant de 2 à 5 groupes allyle par mole de sucrose.

Le monomère cosmétique peut être d'un type très varié, par exemple, un ester vinylique d'un acide ayant de 2 à 18 atomes de carbone, un ester allylique ou méthallylique d'un acide ayant de 2 à 18 atomes de carbone, un acrylate ou 20 méthacrylate d'un alcool saturé ayant de 1 à 18 atomes de carbone, un alkyl vinyléther dans le radical alkyle a de 2 à 18 atomes de carbone, une oléfine ayant de 4 à 18 atomes de carbone, un <sup>dérivé</sup>hétérocyclique vinylique, un maléate de dialkyle ou de N,N-dialkylaminoalkyle dont les radicaux alkyle ont de 1 à 3 atomes de carbone ou un anhydride d'acide insaturé.

25 Le polyéthylène glycol a un poids moléculaire compris entre 200 et plusieurs millions et de préférence entre 300 et 30.000.

Ces copolymères greffés et réticulés sont de préférence constitués :

a) de 3 à 95 % en poids d'au moins un monomère cosmétique <sup>choisi</sup> dans le groupe constitué par : l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le méthacrylate de 30 méthyle, le méthacrylate de stéaryle, le méthacrylate de lauryle, l'éthylvinyléther, le cétylvinyléther, le stéarylvinyléther, l'héxène-1, l'octadécène, la N-vinylpyrrolidone et le mono maléate de N,N-diéthylaminoéthyle, l'anhydride maléique et le maléate de diéthyle,

b) de 3 à 95 % en poids de méthacrylate de diméthylaminoéthyle,  
35 c) de 2 à 50 % en poids et de préférence de 5 à 30 % de polyéthylène glycol,

d) de 0,01 à 8 % en poids d'un réticulant tel que défini ci-dessus, le pourcentage du réticulant étant exprimé par rapport au poids total de a) + b) + c).

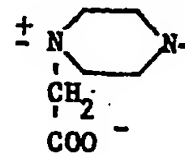
(4) - Les polymères cationiques choisis dans le groupe fourni par :

- a) Les polymères de formule  $-A - Z - A - Z -$  (3) dans laquelle A désigne un radical comportant deux fonctions amine et de préférence  $-N \text{---} \text{---} N-$  et Z désigne le symbole B ou B' ; B et B' identiques ou différents désignent un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée, comportant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale, non substitué ou substitué par des groupements hydroxyle et pouvant comporter en outre des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, 1 à 3 cycles aromatiques et/ou hétérocycliques ; les atomes d'oxygène, d'azote et de soufre étant présents sous forme de groupement éther ou thioéther, sulfoxyde, sulfone, sulfonium, amine, alkylamine, alkénylaminé, benzylamine, oxyde d'amine, ammonium quaternaire, amide, imide, alcool ester et/ou uréthane, ce polymère et son procédé de préparation sont décrits dans le brevet français 2 162 025.

- b) Le polymère de formule  $-A - Z_1 - A - Z_1 -$  (4) dans laquelle A désigne un radical comportant deux fonctions amine et de préférence  $-N \text{---} \text{---} N-$  et  $Z_1$  désigne le symbole  $B_1$  ou  $B'_1$  et il signifie au moins une fois le symbole  $B'_1$  ;

- $B_1$  désigne un radical bivalent qui est un radical alkylène ou hydroxyalkylène à chaîne droite ou ramifiée ayant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale,  $B'_1$  est un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée ayant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale, non substitué ou substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxyle et interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote, 1 atome d'azote étant substitué par une chaîne alkyle ayant éventuellement de 1 à 4 et de préférence 4 atomes de carbone, interrompue éventuellement par un atome d'oxygène et comportant obligatoirement une ou plusieurs fonctions hydroxyle et/ou carboxyle.

- c) Le polymère de formule  $-A' - Z' - A' - Z' -$  (5) dans laquelle A' désigne un mélange de radicaux  $-N \text{---} \text{---} N-$  et



Z' désigne  $B_1$ , B, B' ou  $B'_1$  ayant la signification ci-dessus indiquée.

- d) Les sels d'ammonium quaternaire et les produits d'oxydation des polymères de formule (3) et (4) ci-dessus indiqués sous a) et b).

Les polymères de formule (4) et de formule (5) et leur procédé de préparation sont décrits dans la demande française 2 280 361.

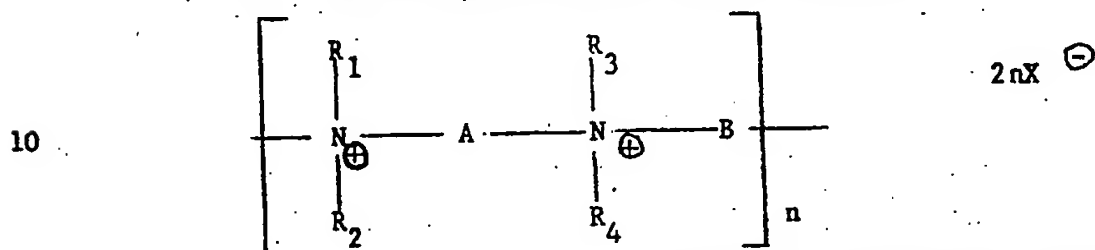
Les polymères de formule  $A - Z - A - Z -$  (3) et  $A - Z_1 - A - Z_1 -$  (4) peuvent être préparés comme indiqué dans le brevet français 2 162 025.

Les polymères plus particulièrement préférés sont le produit

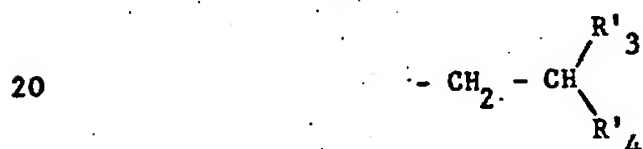


de polycondensation de la N, N'-bis-(epoxy-2,3 propyl) piperazine ou de piperazine bis acrylamide et de la piperazine comme décrit dans les exemples 1,2 et 14 du brevet français 2 162 025, et les produits de polycondensation de piperazine, de diglycolamine et d'épichlorhydrine ou de piperazine, d'α-amino-2 méthyl-  
 5 2 propanédiol 1,3 et d'épichlorhydrine comme décrit dans les exemples 2, 3,4,5 et  
 6 de la demande de brevet français n° 2 280 361, incorporés par référence.

(5) - Les polymères quaternisés de formule :

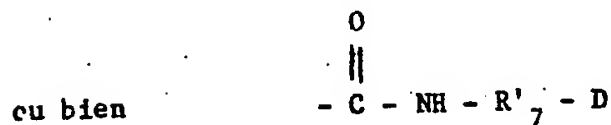
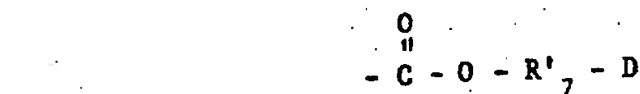
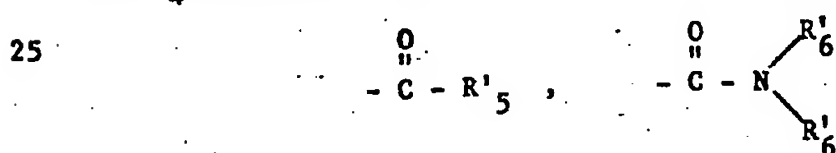


- avec  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$ , égaux ou différents représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques ou arylaliphatiques contenant au maximum 20 atomes de carbones ou des radicaux hydroxyaliphatiques inférieurs,  
 15 ou bien  $R_1$  et  $R_2$  et  $R_3$  et  $R_4$ , ensemble ou séparément constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont attachés, des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote,  
 ou bien  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  représentent un groupement



$R'_3$  désignant hydrogène ou alcoyle inférieur

et  $R'_4$  désignant - CN



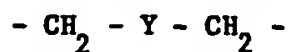
$R'_5$  désignant alcoyle inférieur

$R'_6$  désignant hydrogène ou alcoyle inférieur

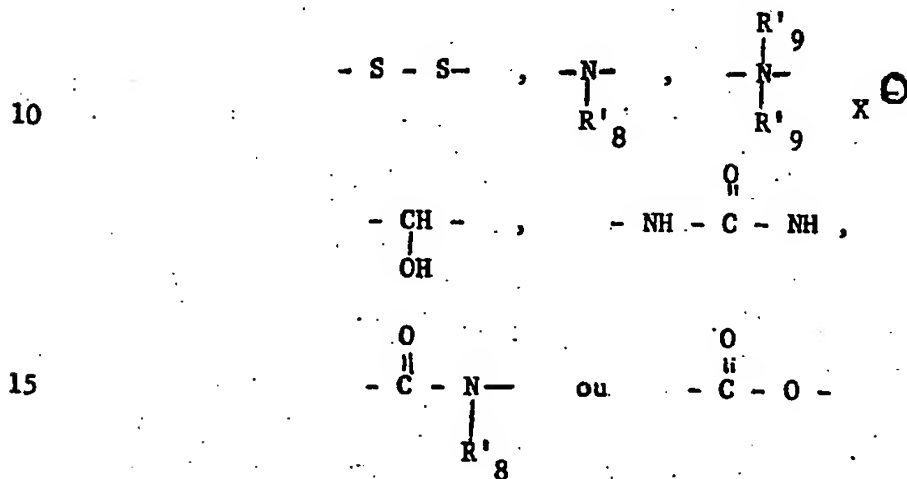
$R'_7$  désignant alcoylène

35 D désignant un groupement ammonium quaternaire.

5 ou un un plusieurs groupements



avec Y désignant 0, S, SO, SO<sub>2</sub>



avec  $R'_8$  désignant hydrogène ou alcoyle inférieur

$R'_9$  désignant alcoyle inférieur

20 ou bien A et R<sub>1</sub> et R<sub>3</sub> forment avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont attachés, un cycle pipérazine.

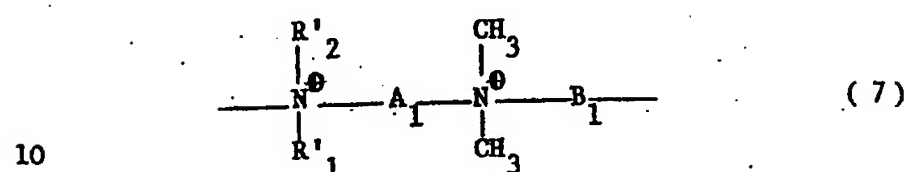
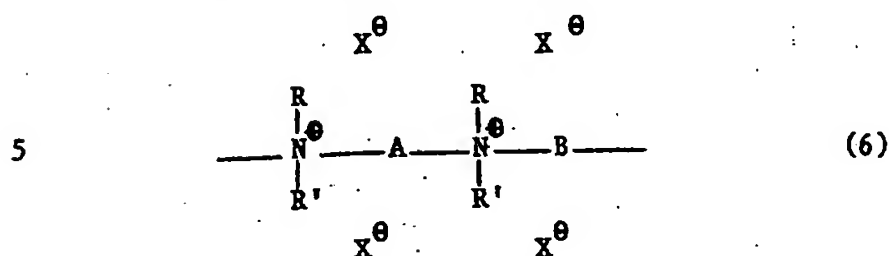
-  $X^{\ominus}$  est un anion dérivé d'un acide minéral ou organique.

- n est tel que la masse moléculaire soit comprise entre 1.000 et 100.000.

Des polymères de ce type sont décrits, en particulier, dans le brevet  
25 français 2 320 330 et les brevets des EUA 2 273 780, 2 375 853, 2 388 614,  
2 454 547, 3 206 462, 2 261 002, 2 271 378, incorporés par référence.

D'autres polymères de ce type sont décrits dans les brevets des EUA 3 874 870, 4 001 432, 3 929 990, 3 966 904, 4 005 193, incorporés dans la présente description par référence.

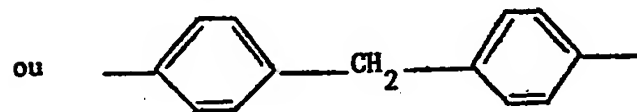
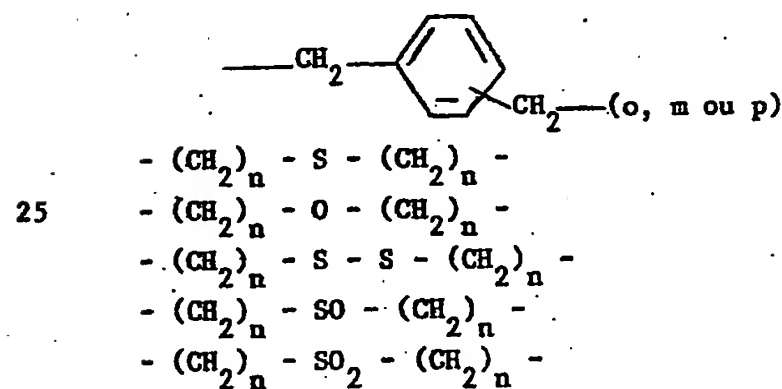
Parmi ces polymères on peut mentionner les polymères quaternisés à base de motifs récurrents de formules générales :



dans lesquelles :

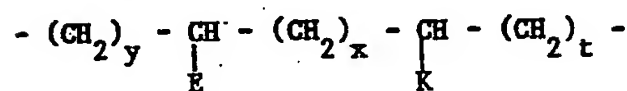
$\text{X}^\ominus$  représente un anion dérivé d'un acide minéral ou organique ; R est un groupement alkyle inférieur ou un groupement  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$  ; R' est un radical aliphatique, un radical alicyclique ou un radical arylaliphatique, R' contient au maximum 20 atomes de carbone ; R'<sub>2</sub> est un radical aliphatique ayant au maximum 20 atomes de carbone ; R'<sub>1</sub> est un radical aliphatique, un radical alicyclique ou un radical arylaliphatique contenant au maximum 20 et au minimum 2 atomes de carbone ou bien les restes R et R', respectivement R'<sub>1</sub> et R'<sub>2</sub> rattachés à un même atome d'azote constituent avec celui-ci un cycle pouvant contenir un second hétéroatome autre que l'azote ;

A représente un groupement divalent ayant l'une des formules ci-après :



n étant un nombre entier égal à 2 ou 3 ;

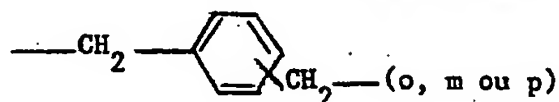
Al et également A représentent un groupement divalent de formule :



dans laquelle x, y et t sont des nombres entiers pouvant varier de 0 à 11 et tels que la somme (x + y + t) est supérieure ou égale à 0 et inférieure à 18 et E et K représentent un atome d'hydrogène ou un radical aliphatique

$B$  et  $B_1$  représentent

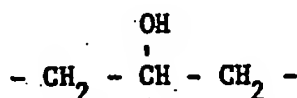
5



ou  $\text{---}(\text{CH}_2)_v\text{---}\underset{\text{D}}{\text{CH}}\text{---}(\text{CH}_2)_z\text{---}\underset{\text{G}}{\text{CH}}\text{---}(\text{CH}_2)_u\text{---}$

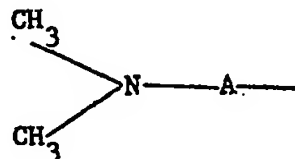
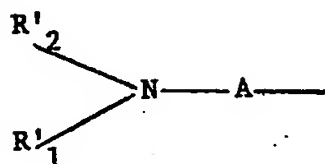
10

15


$$\text{ou} \quad - (\text{CH}_2)_n - \text{O} - (\text{CH}_2)_n$$

20

du type



ou X\_\_\_\_\_B\_\_\_\_\_

25

30

35

Lorsque R' respectivement R'<sub>1</sub> représentent un radical alicyclique, il s'agit notamment d'un radical cycloalkyle à 5 ou 6 chaînons.

5 Lorsque R' respectivement R'<sub>1</sub> représentent un radical arylaliphatique, il s'agit notamment d'un radical aralkyle tel qu'un radical phénylalkyle dont le groupement alkyle comporte de préférence de 1 à 3 atomes de carbone; lorsque deux restes R et R' ou R'<sub>1</sub> et R'<sub>2</sub> attachés à un même atome d'azote constituent avec celui-ci un cycle, R et R' ou R'<sub>1</sub> et R'<sub>2</sub> peuvent représenter ensemble notamment un radical polyméthylène ayant de 2 à 6 atomes de carbone, et le cycle peut comporter un second hétéroatome, par exemple d'oxygène ou de soufre

10 et en particulier peut représenter le radical  $-(CH_2)_2 - O - (CH_2)_2 -$  ;

R'<sub>1</sub> est de préférence un radical alkyle ayant 2 à 18 atomes de carbone et notamment 2 à 16 atomes de carbone, un radical benzyle ou un radical cyclohexyle.

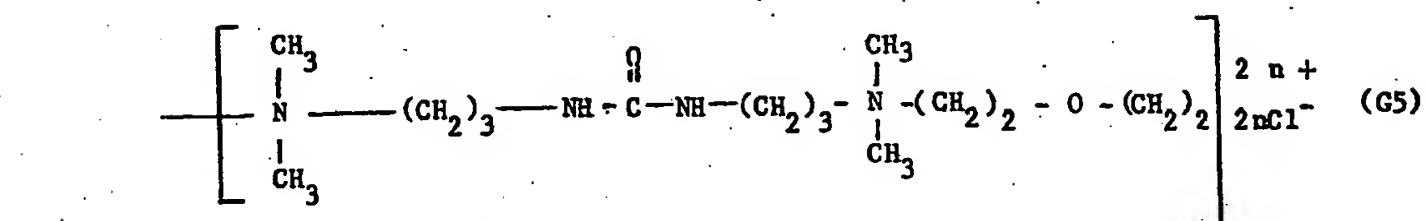
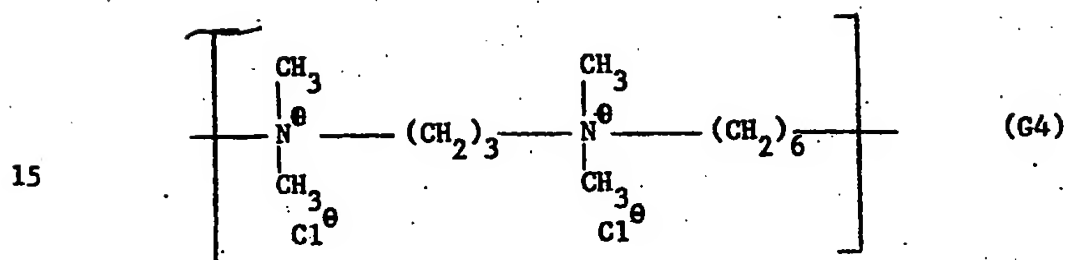
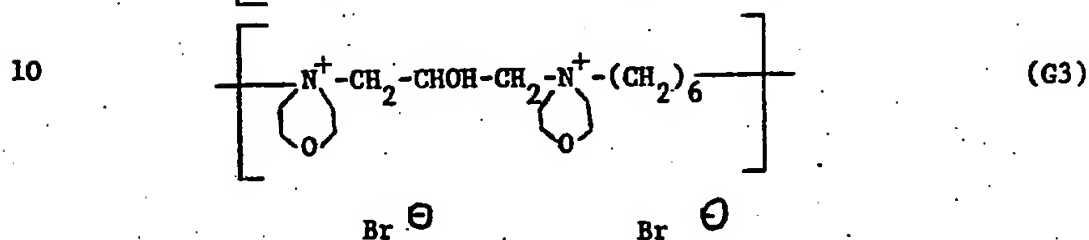
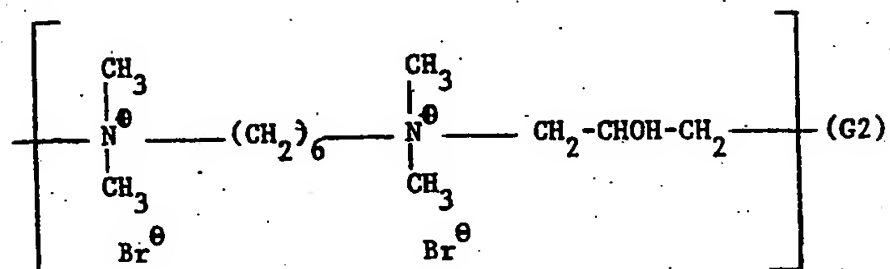
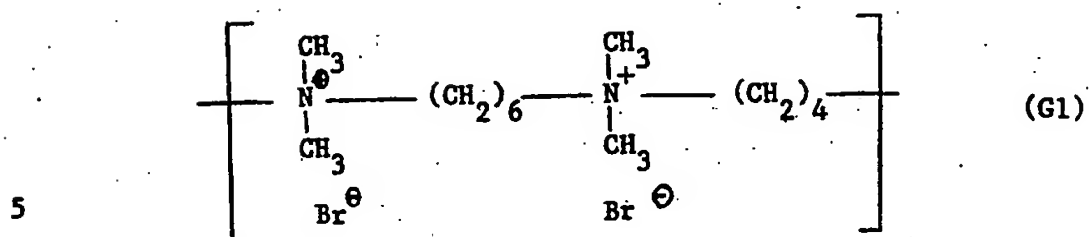
15 Parmi les polymères de formule (7) on citera plus particulièrement ceux pour lesquels R'<sub>1</sub> est un radical éthyle, propyle, butyle, hexyle, octyle, décyle, dodécyle, hexadécyle, cyclohexyle, ou benzyle; A<sub>1</sub> est un radical polyméthylène ayant 3, 5, 6, 8, 9 ou 10 atomes de carbone éventuellement ramifié par un ou deux substituants alkyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone ; et B<sub>1</sub> est un radical o- ou p-xylylidène, ou B<sub>1</sub> est un radical polyméthylène ayant 3, 4, 5

20 ou 6 atomes de carbone éventuellement ramifié par un ou deux substituants alkyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone, et de préférence  $-CH_2CHOH-CH_2-$

L'invention s'étend à l'utilisation cosmétique des polymères de formule 6 ou 7 dans lesquels les groupements A, B, R ou R', A<sub>1</sub>, B<sub>1</sub>, R', R'<sub>2</sub> ont plusieurs valeurs différentes dans un même polymère 6 ou 7.

25 De tels polymères sont décrits en particulier dans les demandes de brevet français de la demanderesse N° 2 270 846, 76 20261, incorporés dans la présente description par référence.

Les polymères préférés sont ceux comportant les motifs suivants :



n étant égal à environ 6.

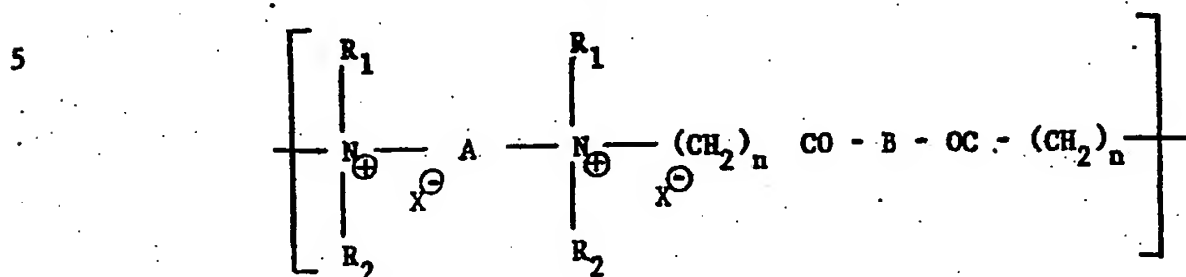
Le poly (chlorure de diméthyl butenylammonium) -  $\alpha$  w-bis(chlorure de triethanolammonium) vendu sous la dénomination ONAMER M par la société ONYX Chemical Co.

25 D'autres polymères de ce type et pouvant être utilisés dans la mise en oeuvre de l'invention sont ceux décrits dans la demande de brevet français 2 336 434 et, en particulier, ceux répondant à la formule susmentionnée dans laquelle B désigne un groupement :



Des polymères de ce type sont également décrits dans les brevets des E.U.A. 4 025 617, 4 025 627, 4 025 653, 4 026 945, 4 027 020, incorporés par référence.

On peut également utiliser selon l'invention des polymères de type ionène susnommé et répondant à la formule :



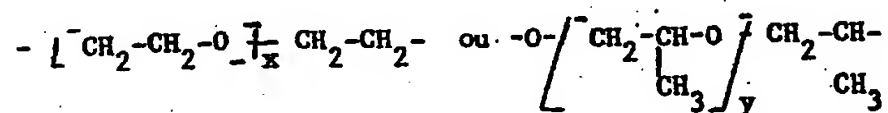
dans laquelle :

10 A désigne un radical alcoylène ou hydroxyalcoylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ;

B désigne :

(a) un reste de glycol de formule  $-O-Z-O-$  où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant aux formules

15



où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen ;

20

(b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de la pipérazine de formule :



(c) un reste de diamine bis-primaire de formule :

25



où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou le radical bivalent  $-CH_2-CH_2-S-S-CH_2-CH_2-$  ;

(d) un groupement uréylène de formule  $-NH-CO-NH-$

R<sub>1</sub> désigne un radical alcoyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ;

30

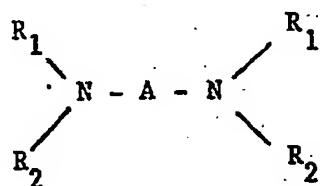
R<sub>2</sub> désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié comportant de 1 à 12 atomes de carbone, les radicaux R<sub>2</sub> peuvent également désigner des groupements méthylène reliés entre eux et formant avec A, lorsque A désigne un radical éthylène

et les deux atomes d'azote, un radical bivalent dérivé de la pipérazine répondant à la formule :

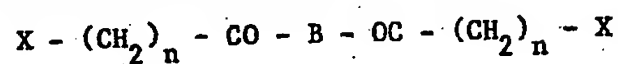


$\text{X}^-$  désigne un halogénure et, en particulier, bromure ou chlorure,  
n désigne le nombre 1 ou un nombre entier de 3 à 10.

Ces polymères sont préparés suivant des procédés connus en eux-mêmes par polycondensation d'une diamine bis tertiaire, de formule :

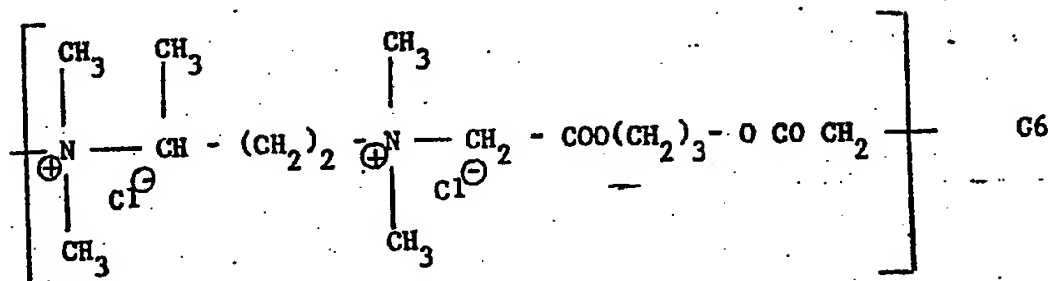


avec un composé bis-halo-arylé de formule :

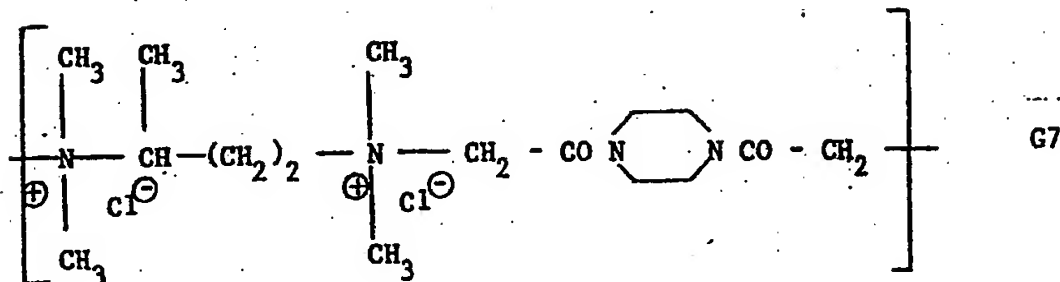


les différents substituants ayant les mêmes significations que mentionnées ci-dessus.

Parmi ces polymères ceux plus particulièrement préférés sont ceux comportant les motifs suivants qui ont été préparés par polycondensation.

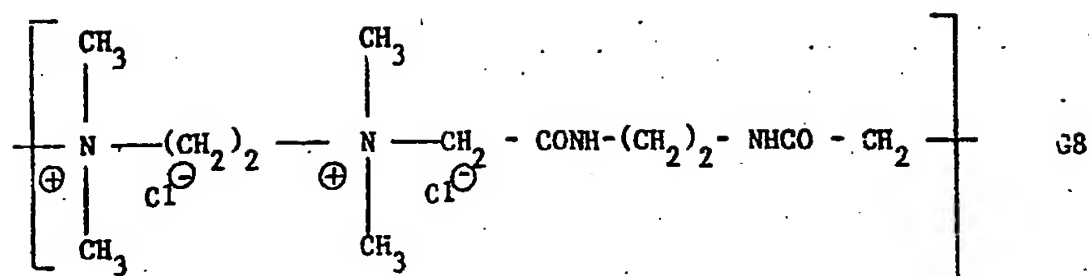


de viscosité absolue 0,99 cps

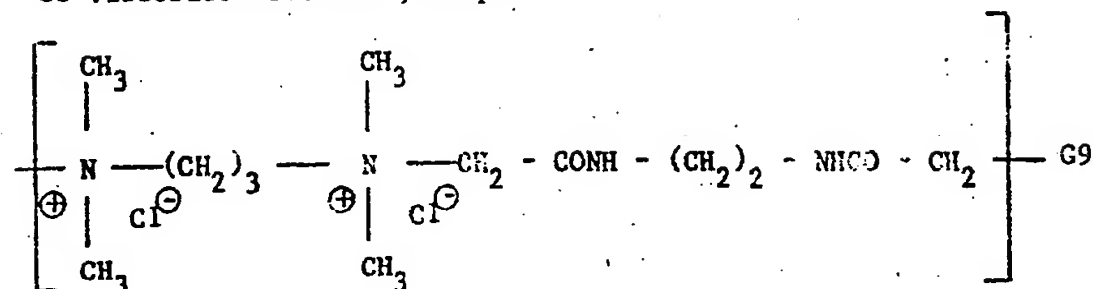


de viscosité absolue 1,62 cps

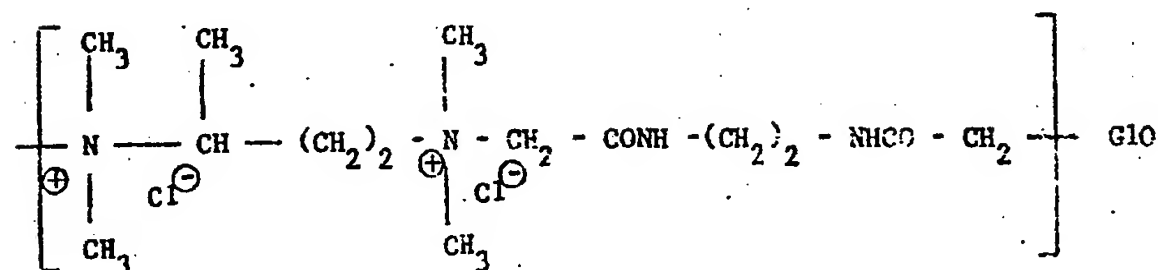




5 de viscosité absolue 1,39 cps

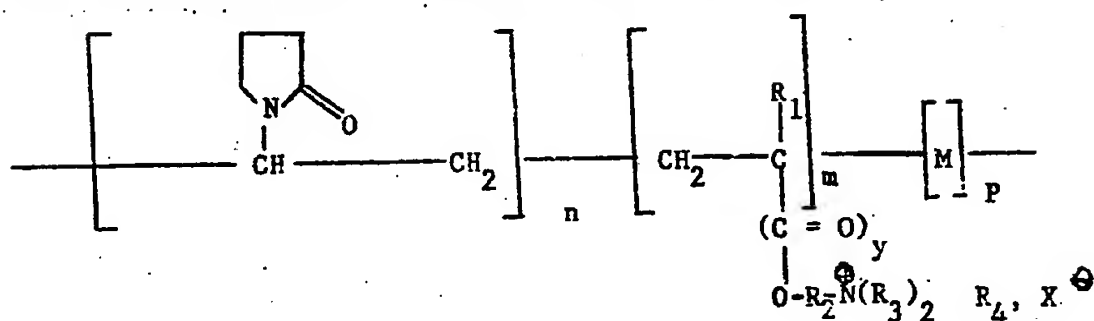


10 de viscosité absolue 1,94 cps




15 de viscosité absolue 1,73 cps.

(6) Les copolymères de la vinylpyrrolidone de formule :



20

dans laquelle n est compris entre 20 et 99 et de préférence entre 40 et 90 moles % et m est compris entre 1 et 80 et de préférence entre 5 et 40 moles % ; p représente 0 à 50 moles %, et n + m + p = 100 ; R<sub>1</sub> représente H ou CH<sub>3</sub> ; y désigne 0 ou 1 ; R<sub>2</sub> est -CH<sub>2</sub> - CHOH - CH<sub>2</sub> - ou C<sub>x</sub>H<sub>2x</sub> dans lequel x = 2 à 18 ; R<sub>3</sub> représente CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>2</sub> ; R<sub>4</sub> désigne CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

X<sup>-</sup> est choisi parmi Cl, Br, I, 1/2 SO<sub>4</sub>, HSO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> ;

et M est un motif monomère résultant de l'hétéropolymérisation utilisant au choix un monomère vinylique copolymérisable. Les polymères peuvent être préparés suivant le procédé décrit dans le brevet français 2 077 143, incorporé par référence.

5 Les copolymères préférés ont un poids moléculaire compris entre environ 100 000 et 1 000 000 tels que les produits commerciaux "Gafquat 734" et "Gafquat 755" de la "CAF CORPORATION" à New York.

(7) Les polyamino-amides (A) comme décrits ci-après:

10 (8) Les polyamino amides réticulés alkylés ou nonchoisis, dans le groupe formé par au moins un polymère réticulé soluble dans l'eau, obtenu par réticulation d'un polyamino-polyamide (A) préparé par polycondensation d'un composé acide sur une polyamine. Le composé acide est choisi parmi (i) les organiques dicarboxyliques, (ii) les acides aliphatiques mono et dicarboxyliques à double liaison éthylénique, (iii) les esters des acides précités,  
15 de préférence avec les alkanols inférieurs ayant de 1 à 6 atomes de carbone; (iv) les mélanges de ces composés. La polyamine est choisie parmi les polyalcoylène-polyamines bis primaires et mono- ou disécondaires. 0 à 40 moles % de cette polyamine peuvent être remplacées par une amine bis primaire de préférence l'éthylènediamine ou par une amine bis-secondaire de préférence la pipérazine et 0 à 20 moles % peuvent être remplacées par l'hexaméthylènediamine. La réticulation est réalisée au moyen d'un agent réticulant (B) choisi parmi les épihalohydrines, les diépoxydes, les dianhydrides, les anhydrides non saturés, les dérivés bis insaturés ; la réticulation est caractérisée par le fait qu'elle est réalisée au moyen de  
20 0,025 à 0,35 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyamino-polyamide (A) et généralement de 0,025 à environ 0,2 et en particulier de 0,025 à environ 0,1 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyamino-polyamide (A).

30 Ce polymère réticulé est parfaitement soluble dans l'eau à 10 % sans formation de gel ; la viscosité d'une solution à 10 % dans l'eau à 25°C est supérieure à 3 centipoises et habituellement comprise entre 3 et 200 centipoises.

Les acides utilisables pour la préparation des polyamino-polyamide (A) sont choisis parmi :

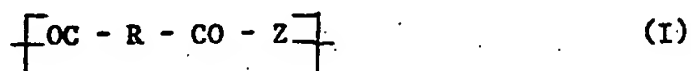
35 - les acides organiques dicarboxyliques saturés ayant de 6 à 10 atomes de carbone, par exemple les acides adipiques, triméthyl-2,2,4 et -2,4,4 adipique, téréphtaliques, les acides aliphatiques mono- et dicarboxyliques à double liaison éthylénique, par exemple les acides acrylique, méthacrylique, itaconique.

On peut également utiliser les esters des acides ci-dessus cités ou des mélanges de deux ou plusieurs acides carboxyliques ou de leurs esters.

5 Les polyamines utilisables pour la préparation des polyamino-polyamides (A) sont choisis parmi les polyalcoylène-polyamines bis-primaires mono ou dissecondaires, par exemple la diéthylène triamine, la dipropylène triamine, la triéthylène tétramine et leurs mélanges.

10 On utilise de préférence une quantité d'acide dicarboxylique et d'amines en proportions équimoléculaires par rapport aux groupements amines primaires des poly-alcoylène-polyamines.

La constitution des polyamino amides préférés (A) peut être représentée par la formule générale (I)



15 où R représente un radical bivalent qui dérive de l'acide utilisé ou du produit d'addition de l'acide avec l'amine bis-primaire ou bis-secondaire. Z représente :

1) dans les proportions de 60 à 100 moles %, le radical




où x = 2 et n = 2 ou 3 ou bien

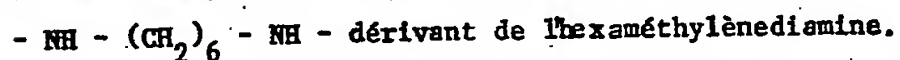
20 x = 3 et n = 2

ce radical dérivant de la diéthylène triamine, de la triéthylène tétramine ou de la dipropylène triamine ;

2) dans les proportions de 0 à 40 moles % le radical (II) ci-dessus, dans lequel x = 2 et n = 1 et qui dérive de l'éthylènediamine, ou le radical

25  -N- dérivant de la pipérazine ;

3) dans les proportions de 0 à 20 moles % le radical



La préparation des polyamino-amides (A) est décrit plus en détail dans la demande de brevet française n° 2 252 840.

Les polyamino-polyamides ainsi obtenus sont ensuite réticulés par addition d'un agent réticulant. On utilise comme agent réticulant un composé bifonctionnel choisi parmi (a) les épihalohydrines, par exemple l'épichlorhydrine ; (b) les diépoxydes par exemple le diglycidyléther, le N, N' -bis époxy propyl pipérazine ; (c) les dianhydrides, par exemple le dianhydride de l'acide butane tétracarboxylique, le dianhydride de l'acide pyromellitique ; (d) les dérivés bis insaturés, par exemple la divinylsulfone, le méthylène bis acrylamide.

Les réactions de réticulation sont réalisées entre 20° C, à partir de solutions aqueuses de 20 à 30% de polyamino-polyamide auxquelles on ajoute l'agent réticulant par très petites fractions jusqu'à obtenir un accroissement important de la viscosité mais sans toutefois atteindre le gel qui ne se solubiliserait plus dans l'eau. La concentration est alors rapidement ajustée à 10% par addition d'eau et le milieu réactionnel éventuellement refroidi.

Les groupements amines secondaires des polyamino-amides réticulés peuvent être alcoylés.

On peut utiliser comme agent alcoylant :

un époxyde, par exemple le glycidol, l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène ;  
un composé à double liaison éthylénique, par exemple l'acrylamide

L'alcoylation des polyamino-amides réticulés est réalisée en solution aqueuse, à la concentration de 10 à 30%, à une température comprise entre 10 et 95°C. Le taux d'alcoylation par rapport à la basicité totale varie de 0 à 80 %.

Les polyamino-amides réticulés et éventuellement alcoylés ne comportent pas de groupement réactif et n'ont pas de propriétés alcoylantes et sont chimiquement stables.

Parmi les polymères polyamino-amides (A) et les polymères polyamino-amides (A) réticulés et éventuellement alcoylés préférés figurent les polymères ci-après :

5 Le polymère dénommé K I résultant de la polycondensation de quantités équimolaires d'acide adipique et de diéthylène triamine.

Le polymère dénommé K Ia résultant de la réticulation du polymère K I avec l'épichlorhydrine (11 moles d'épichlorhydrine pour 100 groupements amine.).

10 Le polymère réticulé dénommé K Ib résultant de la réticulation du polymère K I avec le méthylène-bis-acrylamide (12,1 moles de méthylène-bis-acrylamide par 100 groupements amine du polyamino-polyamide).

15 Le polymère dénommé K Ic résultant de la réticulation du polymère K I avec la N,N'-bis-époxy-propyl-pipérazine (7,3 moles de réticulant pour 100 groupements amine du polyamino amide).

Le polymère dénommé K Id résultant de la réticulation du polymère K I par la divinyl sulfone (13,9 moles de réticulant pour 100 groupements amine du polyamino amide).

20 Le polymère dénommé K Ie résultant de la réticulation du polymère K I avec le bis-acrylamide de la pipérazine.

Le polymère dénommé K II résultant de la polycondensation de 3 moles d'acide adipique avec une mole de pipérazine et 2 moles de diéthylène triamine.

25 Le polymère dénommé K IIa résultant de la réticulation du polymère K II avec l'épichlorhydrine (13,2 moles de réticulant pour 100 groupements amines du polyamino amide).

Le polymère dénommé K III résultant de la polycondensation de quantités équimolaires d'acide adipique et de triéthylène tétramine.

30 Le polymère dénommé K IIIa résultant de la réticulation du polymère K III avec l'épichlorhydrine (7,8 moles de réticulant pour 100 groupements amine du polyamino amide).

Le polymère dénommé K IIIb résultant de la réticulation du polymère K III avec le méthylène-bis-acrylamide (3,4 moles de réticulant pour 100 groupements amines du polyamino amide).

5 Le polymère dénommé K IV résultant de la polycondensation du produit de réaction de 2 moles d'itaconate de <sup>méthyle</sup> et de 1 mole d'éthylène diamine avec la diéthylène triamine.

Le polymère dénommé K IVa résultant de la réticulation du polymère K IV avec l'épichlorhydrine (22 moles d'épichlorhydrine pour 100 groupements amine du polyamino amide).

10 Le polymère dénommé K IVb résultant de la réticulation du polymère K IV avec le méthylène-bis-acrylamide (16 moles de réticulant pour 100 groupements amine du polyamino amide).

15 Le polymère dénommé K V résultant de la polycondensation d'un mélange de 2 moles d'acrylate de méthyl et de 1 mole d'éthylène diamine avec la diéthylène triamine.

Le polymère <sup>dénommé</sup> K Va résultant de la réticulation du polymère K V avec l'épichlorhydrine.

20 Le polymère dénommé K VI résultant de la polycondensation d'un mélange de 2 moles de méthacrylate de méthyle et de 1 mole d'éthylène diamine avec la diéthylène triamine.

Le polymère dénommé K VIa résultant de la réticulation du polymère K VI avec le méthylène-bis-acrylamide (21,4 moles de réticulant pour 100 groupements amines du polyamino amide).

25 Le polymère K VII résultant de l'alcoylation au glycidol du polymère K Ia.

Le polymère dénommé K VIII résultant de l'alcoylation à l'acrylamide du polymère K Ia.

La préparation de tous ces polymères est décrite dans la demande française N° 2 252.840, incorporée par référence.

5 (9) Les polyamino-amides réticulés solubles dans l'eau obtenus par la réticulation d'un polyamino-amide (A ci-dessus décrit) au moyen d'un agent réticulant choisi dans le groupe formé par :

10 (I) les composés choisis dans le groupe formé par (1) les bis halohydrines (2) les bis azétidinium, (3) les bis haloacyles diamines, (4) les bis halogénures d'alcoyles;

(II) les oligomères obtenus par réaction d'un composé (a) choisi dans le groupe formé par (1) les bis halohydrines, (2) les bis azétidinium, (3) les bis haloacyles de diamines, (4) les bis halogénures d'alcoyles, (5) les épihalohydrines, (6) les diépoxydes, (7) les dérivés bis insaturés, avec un composé (b) qui est un composé bifonctionnel réactif vis-à-vis du composé (a);

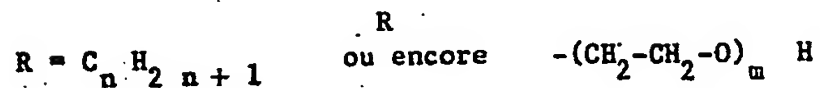
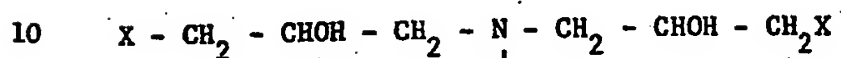
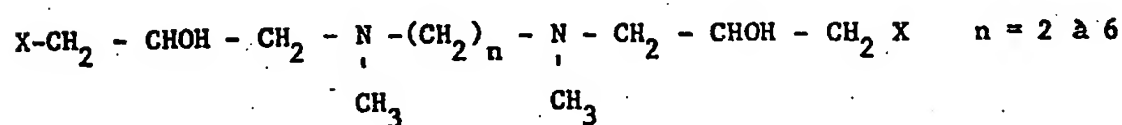
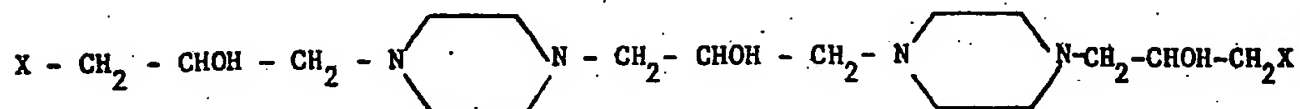
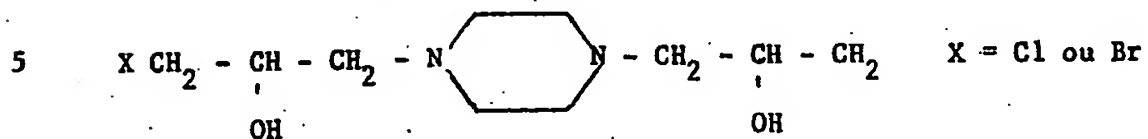
15 (III) le produit de quaternisation d'un composé choisi dans le groupe formé par les composés (a) et les oligomères (II) et comportant un ou plusieurs groupements amine tertiaires <sup>alcoylables</sup> totalement ou partiellement avec un agent alcoylant (c) choisi de préférence dans le groupe formé par les chlorures, bromures, iodures, sulfates, mésylates et tosylates de méthyle ou d'éthyle, le chlorure ou bromure de benzyle, l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène et le glycidol, la réticulation étant réalisé au moyen de 0,025 à 0,35 moles, en particulier de 0,025 à 0,2 mole et plus particulièrement de 0,025 à 0,1 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyamino amide.

20 Les bis halohydrines sont obtenues par réaction d'une épihalohydrine comme l'épichlorhydrine ou l'épibromhydrine avec des composés bifonctionnels comme des bis amines secondaires, des amines primaires, des diols, des bis phénols ou des bis mercaptans.

30 Elles peuvent être des intermédiaires directs pour la préparation des bis époxydes, mais, inversement, elles peuvent en dériver par ouverture du cycle oxirane avec un hydracide comme l'acide chlorhydrique ou bromhydrique.

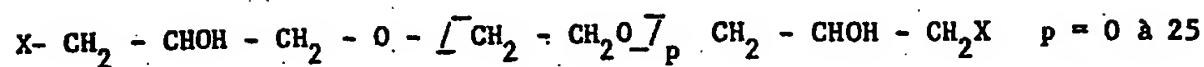
Dans les deux cas, l'atome d'halogène peut être relié au dernier ou à l'avant-dernier atome de carbone sans que sa position soit préjudiciable à la réactivité du réticulant ou aux propriétés du produit final.

A titre d'exemples, on peut citer les dihalohydrines suivantes :

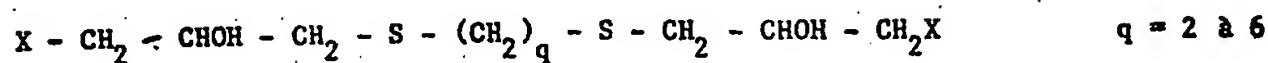
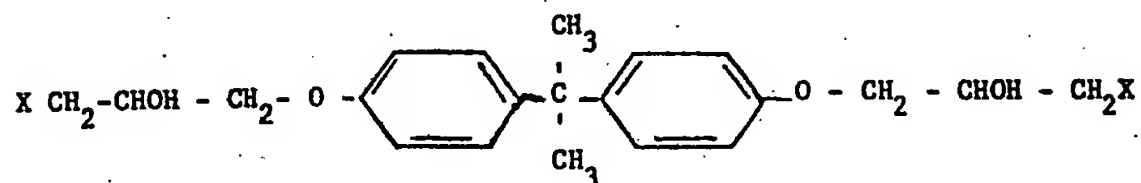


$$n = 1 \text{ à } 18$$

$$m = 1 \text{ ou } 2$$



15



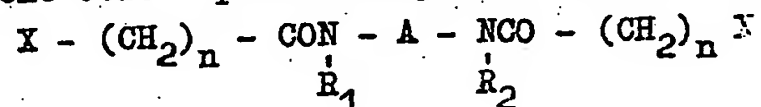
20 Les composés bis azétidinium dérivent des N,N dialcoyl halogéno hydroxy propylamines par cyclisation.



... Cependant, la cyclisation peut être difficile pour certaines amines stériquement encombrées.

Comme la réactivité des groupements azétidinium est peu différente de celles des groupements épihalohydrine, on pourra  
5 utiliser aux fins de l'invention les composés, dérivés des bis halohydrines pour lesquelles les motifs halohydrine sont reliés au reste de la molécule par des groupements azote tertiaire, et comportant deux groupements azétidinium ou un groupement azétidinium et un groupement halohydrine.

10 Les bis haloacyl<sup>de</sup> diamines utilisables comme réticulants peuvent être représentés par la formule suivante

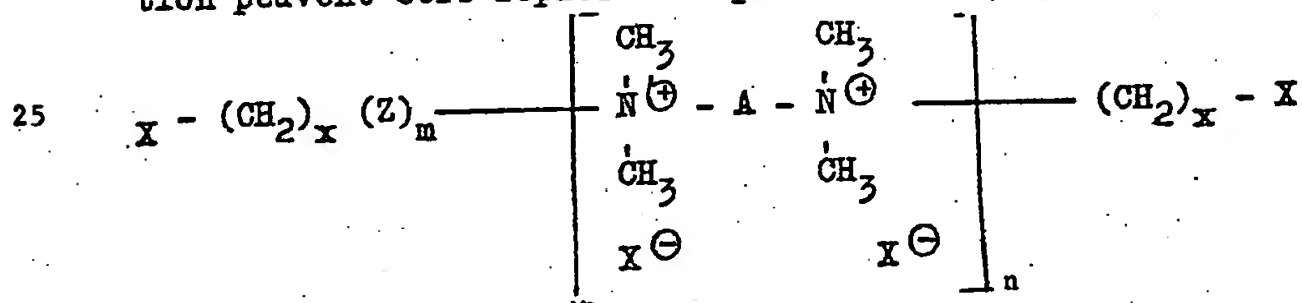


15  $X = Cl$  ou  $Br$      $A = -CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2-CH_2-CH_2-$  ou  $-\overset{\overset{O}{||}}{C}-$   
 $n$  désigne un nombre compris entre 1 et 10

$R_1 = R_2 = H$  ou  $R_1$  et  $R_2$  peuvent être reliés entre eux et désigner ensemble le radical éthylène. Quand  $A = -\overset{\overset{O}{||}}{C}-$      $R_1=R_2 = H$

20 Sont particulièrement intéressants aux fins de l'invention, les bis chloroacétyl ou les bis bromo undecanoyl de l'éthylène diamine ou de la pipérazine.

Les bis halogénures d'alcoyles utilisables selon l'invention peuvent être représentés par la formule générale suivante :



où  $X = Cl$  ou  $Br$ ,  $Z$  désigne  $\begin{array}{c} CH=CH \\ \diagdown \quad \diagup \\ C \qquad C \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH=CH \end{array}$      $x = 1 \text{ à } 3$

30  $m = 0$  ou  $1$      $n = 0$  ou  $1$

$m$  et  $n$  ne pouvant en même temps désigner 1. Quand  $m = 1$

$x = 1$

35  $A$  désigne un radical hydrocarboné saturé divalent en  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$  ou  $C_6$  ou bien le radical hydroxy-2 propylène.

Les oligomères utilisables dans l'esprit de l'invention sont des mélanges statistiques de composés obtenus par réaction

d'un composé (a) décrit dans les groupes I et II avec un composé bifonctionnel (b) réactif vis-à-vis de ces composés (a), c'est-à-dire d'une façon générale les amines bis secondaires comme la pipérazine, les amines bis tertiaires comme les N, N, N', N'-tétraméthyl éthylène-, propylène, butylène-, ou hexaméthylène-diamine, les bis-mercaptans tels que l'éthane dithiol-1,2 ou les bis-phénols tels que le "Bis phénol A" ou (dihydroxy-4,4'-diphényl)-2,2 propane.

Les proportions molaires de b par rapport à a sont comprises entre 0,1 et 0,9.

Les réactions d'oligomérisation sont généralement réalisées à des températures comprises entre 0 et 95° C et de préférence de 0° à 50° C dans l'eau, ou dans un solvant comme l'isopropanol, le t-butanol, l'acétone, le benzène, le toluène, le diméthyl-formamide, le chloroforme.

Les réactions de quaternisation conduisant à un produit de quaternisation décrit ci-dessus sous III sont réalisés entre 0 et 90° C dans l'eau ou dans un solvant comme le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, le t-butanol, les alcoxy éthanols, l'acétone, le benzène, le toluène, le diméthyl-formamide, le chloroforme.

Les groupements amines secondaires des polymères poly-amino-amides réticulés ci-dessus peuvent être alcoylés, ce qui augmente leur solubilité dans l'eau.

On peut utiliser comme agent alcoylant:

(1) un époxyde, par exemple le glycidol, l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène;

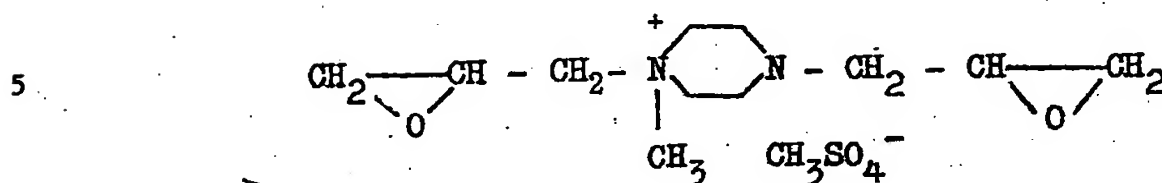
(2) un composé à double liaison éthylénique, par exemple l'acrylamide,

L'alcoylation des polyamino-amides réticulés est réalisée en solution aqueuse, à la concentration de 10 à 30 %, à une température comprise entre 10 et 95° C.

Parmi les réticulants et les polymères réticulés préférés choisis parmi ceux ci-dessus décrits, on peut énumérer les suivants:

Réticulant R Ia -

Ce réticulant, de formule



est préparé comme indiqué ci-après:

10 A 236 g de solution chloroformique contenant 57,2 g (0,289 mole) de bis (époxypropyl) pipérazine on ajoute en une heure, 36,4 g (0,289 mole) de sulfate de diméthyle en maintenant le milieu réactionnel sous agitation à 30° C.

15 Le dérivé quaternisé est ensuite précipité de sa solution dans un grand excès d'éther. Après séchage, on recueille une huile très visqueuse. Son titre en époxyde est de 5,19 meq/g.

Polymère KA. Ib -

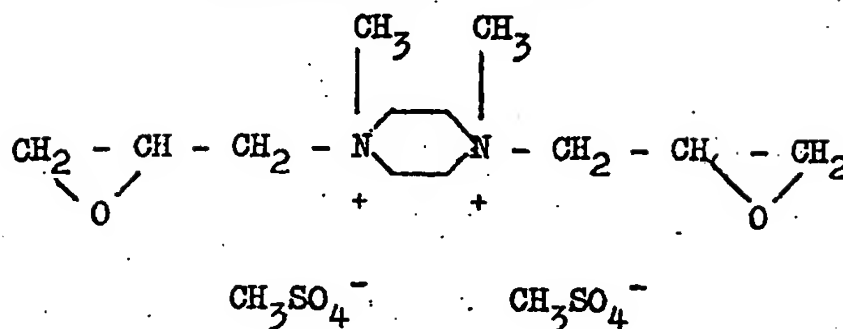
Ce polymère est obtenu par réticulation du polymère K I avec le réticulant RI a, comme indiqué ci-après :

20 A 500 g de solution aqueuse contenant 100 g (0,585 équivalent d'amine) de polyamino-amide K I (préparé par condensation de quantités équimolaires d'acide adipique et de diéthylènetriamine), on ajoute à température ambiante, 22 g (0,057 mole) du réticulant R Ia, puis on porte la température du milieu réactionnel à 90° C.

25 Après 20 minutes, on observe une gélification de la solution. On ajoute alors rapidement 698 g d'eau. On obtient une solution limpide de couleur jaune vert à 10 % de matière active. La viscosité mesurée à 25° C est de 0,68 p à 87,93 sec.<sup>-1</sup>.

Réticulant R IIa -

Ce réticulant de formule



est préparé comme indiqué ci-après:

A 187,3 g de solution chloroformique contenant 54,9 g  
 (0,277 mole) de bis (époxypropyl) pipérazine, on ajoute en une heure 70 g  
 (0,555 mole) de sulfate de diméthyle en maintenant le milieu réactionnel  
 sous agitation à 30° C.

Le milieu épaissit au cours de l'addition et prend en masse  
 après plusieurs heures à température ambiante. La pâte est dissoute à  
 chaud dans le diméthylformamide. A froid la solution abandonne des cris-  
 taux blancs de point de fusion 205°C et dont l'indice d'époxyde est de  
 4,25 meq/g.

Polymère KA IIb -

Ce polymère est obtenu par réticulation du polymère K I  
 avec un réticulant R IIa, comme indiqué ci-après :

A 476 g de solution aqueuse contenant 95,2 g (0,557 eq  
 d'amine) de polyamino-amide K I, on ajoute à température ambiante 20 g  
 (0,0425 mole) du réticulant préparé ci-dessus. Le mélange réactionnel est  
 maintenu sous agitation à 90° C pendant 1 heure puis la solution est ramenée  
 à 10 % de matière active par addition de 656 g d'eau.

La solution est limpide, de couleur jaune-vert. La visco-  
 sité mesurée à 25° C est de 0,27 p à 87,93 sec.<sup>-1</sup>.

Réticulant R IIIa -

C'est un réticulant oligomère bis-insaturé obtenu à partir de bis-acrylamide de la pipérazine et de pipérazine dans les proportions molaires de 3/2 de la façon suivante:

- 5 A 380 g de solution aqueuse contenant 194 g de bis-acrylamide (1 mole) on ajoute en une heure entre 10 et 15° C, 223 g de solution aqueuse contenant 56,8 g (0,66 mole) de pipérazine. Le milieu réactionnel est ensuite abandonné 24 heures à température ambiante. La solution se trouble et épaissit. Elle est clarifiée par chauffage puis coulée goutte à
- 10 goutte dans 5 litres d'acétone. Le réticulant précipite. Après filtration et séchage on recueille un solide blanc dont l'extrait sec est de 80 %.

Polymère KA . IIIb -

Ce polymère est obtenu par réticulation du polymère K I avec le réticulant R IIIa de la façon suivante:

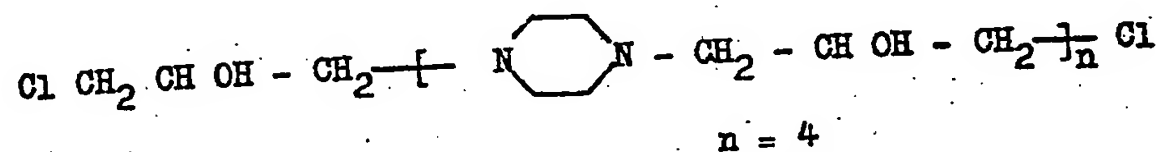
- 15 A 370 g de solution aqueuse contenant 111 g (0,649 eq. d'amine) de polyamino-amide K I, on ajoute, à température ambiante, 50 g du réticulant préparé ci-dessus puis on porte la température du milieu réactionnel à 90° C. Après 30 minutes le milieu gélifie. On ramène rapidement la solution à 10 % d'extrait sec par addition de 1050 g d'eau.

- 20 On obtient une solution limpide jaune-vert dont la viscosité mesurée à 25° C est égale à 58 centipoises.

Réticulant R IVa -

Réticulant oligomère bis-halohydrine préparé à partir d'épichlorhydrine et de pipérazine dans les proportions molaires de 5/4 et

25 ayant la formule:



Ce réticulant est préparé de la façon suivante:

A 541 g de solution aqueuse contenant 69,4 g (0,806 mole) de pipérazine, on ajoute pendant une heure sans dépasser 20° C, 92,5 g (1 mole) d'épichlorhydrine. Le milieu réactionnel est encore maintenu une heure sous agitation à 20° C puis à la même température on ajoute 60 g (0,6 mole) de soude à 40 % en une heure.

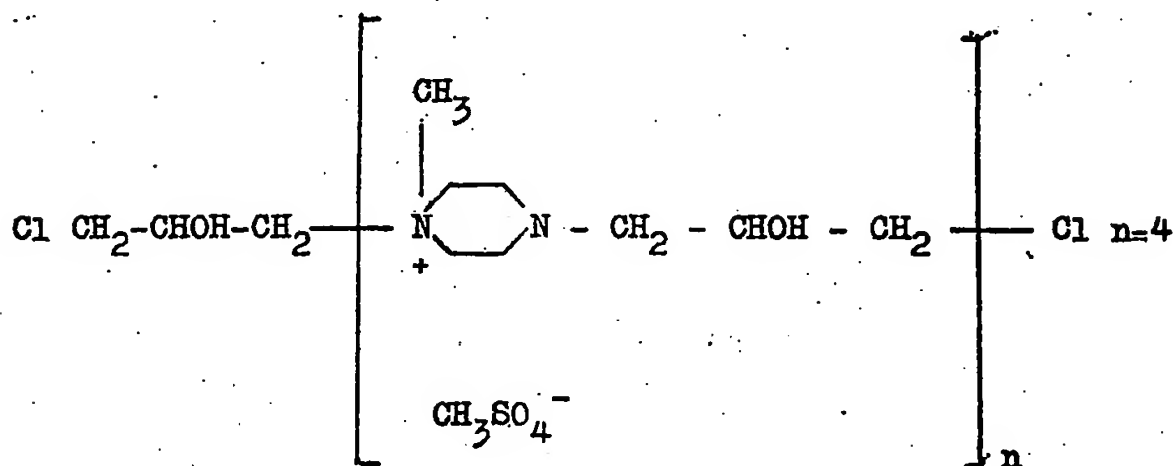
Polymère KA IV b -

Ce polymère est obtenu par réticulation du polymère K I avec le réticulant R IVa de la façon suivante:

A 787,5 g de solution aqueuse contenant 157,5 g (0,92 meq. en amine) de polyamino-amide K I, on ajoute, à température ambiante, 268 g de solution aqueuse contenant 54,9 g de réticulant préparé ci-dessus. La température du milieu réactionnel est maintenue 4 h 50 mn à 90° C. On observe alors une gélification. Par addition rapide de 1100 cc d'eau on obtient une solution limpide à 9,85 % de matière active et dont la viscosité mesurée à 25° C est égale à 73 centipoises.

Réticulant R Va -

Réticulant quaternisé de formule :



est préparé de la façon suivante:

A 330 g de solution aqueuse contenant 67,7 g (0,752 équivalent d'amine) du réticulant RIVa, on ajoute en une heure et sans dépasser 30° C, 47,4 g (0,376 mole) de sulfate de diméthyle. Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation encore 2 heures à cette température.

Polymère KA Vb -

Ce polymère est obtenu par réticulation du polymère

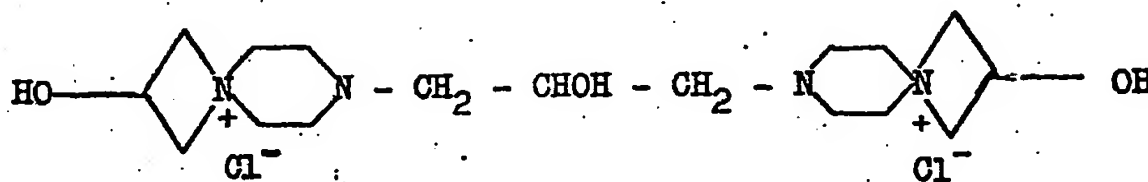
K. I avec le réticulant R Va de la façon suivante :

A 327,7 g de solution aqueuse contenant 65,5 g (0,383 équivalent d'amine) polyamino-amide K I, on ajoute, à température ambiante, 155 g de solution aqueuse contenant 47,25 g de réticulant préparé ci-dessus. Après 4 heures de chauffage à 85° C, le milieu réactionnel gélifie.

Par addition rapide de 645 g d'eau, on obtient une solution limpide à 10 % de matière active. La viscosité mesurée à 25° C est de 0,47 poise à 67,18 sec. -1.

Réticulant R VIa -

Ce réticulant bis azétidinium de formule :



est préparé comme indiqué ci-après:

A 50 g (0,212 mole) de bis pipérazine-1,3 propanol-2, préparé par addition de l'épichlorhydrine sur la pipérazine, selon l'exemple 15 de la demande française N° 72 42279 du 29 novembre 1972, dissous dans 100 g d'alcool absolu, on ajoute, entre 0 et 5° C, 43,5 g (0,47 mole) d'épichlorhydrine. Le milieu réactionnel est abandonné 24 heures à 0° C puis le réticulant est précipité de sa solution dans un grand excès d'éther. On isole un solide blanc présentant un point de ramollissement vers 120° C.

Polymère KA VIb -

Ce polymère est obtenu par réticulation du polymère K I avec le réticulant R VIa de la façon suivante:

A 386 g de solution aqueuse contenant 77,2 g (0,452 équivalent d'amine) de polyamino amide K I, on ajoute, à température ambiante, 15,4 g (0,036 mole) de réticulant R VIa. Après 2 h 30 de chauffage à 90° C le milieu gélifie. Par addition rapide de 525 g d'eau, on obtient une solution limpide à 10 % de matière active. La viscosité mesurée à 25° C est de 0,7 poise à 67,18 sec.<sup>-1</sup>.

Réticulant R VIIa -

Ce réticulant bis-(chloracétyl)pipérazine de formule :



est préparé par condensation de 2 molécules de chlorure de chloracétyle sur une molécule de pipérazine en présence d'hydroxyde de sodium ou de méthylate de sodium.

Polymère K VIIb -

Ce polymère est obtenu par réticulation du polymère K I avec le réticulant R VIIa de la façon suivante :

A 1000 g de solution aqueuse contenant 200 g (1,170 équivalent d'amine) du polyamino amide K I, on ajoute, à température ambiante, 24 g (0,1 mole) de bis-(chloracétyl) pipérazine, puis on porte la température du milieu réactionnel à 90° C. Après 30 minutes de chauffage on observe une gélification du milieu.

On ajoute rapidement 1216 g d'eau et on poursuit le chauffage à 80° C pendant une heure. On obtient une solution limpide à 10 % de matière active dont la viscosité mesurée à 25° C est de 0,29 poise à 88,41 sec.<sup>-1</sup>.

Réticulant R VIIIa -

Ce réticulant bis-(1,1-bromo undécanoyle) pipérazine de formule :



est préparé par condensation de 2 moles de bromure de bromoundécanoyle sur une mole de pipérazine en présence d'hydroxyde de sodium ou de méthylate de sodium.



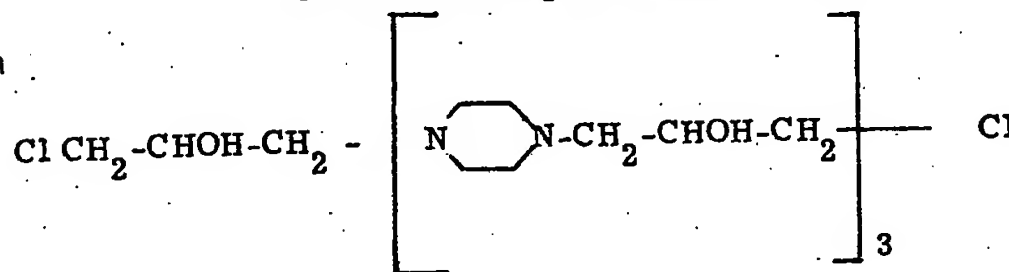
Polymère KA VIIIb -

Ce polymère est obtenu par condensation du polymère K I avec le réticulant R VIIIa de la façon suivante:

5 A 113,3 g de solution aqueuse contenant 56,7 g (0,33) eq. d'amine) de polyamino amide K I, on ajoute, à température ambiante, 60 g d'une solution isopropanolique contenant 10 g (0,017 mole) de bis-(1,1-bromo  
undécanoyle) pipérazine. Le milieu réactionnel est chauffé 2 h 30 à reflux  
de solvant. On distille alors l'isopropanol tout en ajoutant de l'eau jusqu'à  
l'obtention d'une solution aqueuse de résine à 10 % de matière active. La  
10 solution est légèrement opalescente, sa viscosité mesurée à 25° C est de 0,052 poise à 87,93 sec.<sup>-1</sup>.

Réticulant R IXa

Ce réticulant oligomère statistique de formule :



10 est préparé ) à partir d'épichlorhydrine, de pipérazine et de soude dans les proportions molaires 4/3/2.

A 1149 g de solution aqueuse contenant 172 g (2 moles) de pipérazine on ajoute en 1 heure 246,7 g (2,66 moles) d'épichlorhydrine en maintenant le milieu réactionnel sous agitation et à 20° C.

15 Après une nouvelle heure d'agitation à 20° C on ajoute à la même température et en l'espace d'une heure 133 g (1,33 mole) d'hydroxyde de sodium à 40 %. On observe une précipitation au cours de la neutralisation. On ajoute 638 g d'eau et on chauffe quelques minutes à 50° C pour obtenir une solution limpide.

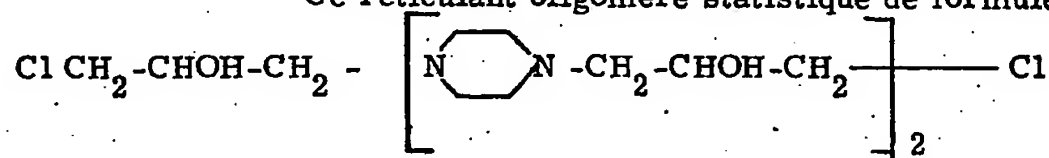
Polymère KA IX b -

Ce polymère est préparé par réticulation du polymère K I avec le réticulant R IXa de la façon suivante :

A 2000 g de solution aqueuse contenant 400 g (2,34 équivalents d'amines) de polyaminoamide K I, on ajoute 584 g de solution aqueuse contenant 99,8 g de réticulant R IXa, puis le milieu réactionnel est maintenu sous agitation à 90° C pendant 5 heures. On ajoute alors 2414 g d'eau pour obtenir une solution limpide à 10 % de matière active et dont la viscosité mesurée à 25° C est de 0,22 poise.

Réticulant R Xa

Ce réticulant oligomère statistique de formule :



est préparé à partir d'épichlorhydrine, pipérazine et de soude dans les proportions molaires 3/2/1.

A 1221 g de solution aqueuse contenant 172 g (2 moles de pipérazine on ajoute en 1 heure et à 20° C 277,5 g (3 moles) d'épichlorhydrine, en maintenant le milieu réactionnel sous agitation et à 20° C. Après une nouvelle heure d'agitation on ajoute, à la température de 20° C, 100 g (1 mole) d'hydroxyde de sodium en solution à 40 % dans l'eau.

Par addition de 727,5 g d'eau et après quelques minutes de chauffage on obtient une solution limpide.

Polymère KA Xb -

Ce polymère est obtenu par réticulation du polymère K I avec réticulant R. Xa de la façon suivante :

A 2000 g de solution aqueuse contenant 400 g (2,34 équivalents d'amines) de polyamino-amide K I, on ajoute 472 g de solution aqueuse contenant 83,8 de réticulant préparé dans l'exemple Xa.

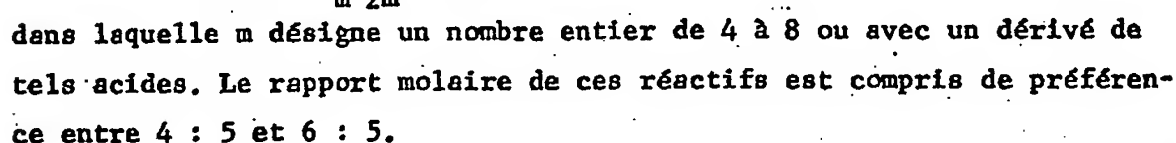
Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation à 90° C et après 4 heures de chauffage on observe une gélification de la solution.

La solution est ramenée rapidement à 10 % de matière active par addition de 2326 g d'eau.

5 On obtient une solution limpide dont la viscosité mesurée à 25°C est de 0,64 poise à 88,4 sec.<sup>-1</sup>.

Ces réticulants et polymères ci-dessus indiqués sont décrits dans la demande française N° 77 06031 du 2 mars 1977, incorporée dans la description par référence.

Les polyaminoamides plus particulièrement utilisables dans la présente invention sont des composés résultant de la réaction de polyalcoylène polyamines contenant deux groupements amino primaires, au moins un groupement amino secondaire et des groupements alcoylène renfermant 2 à 4 atomes de carbone avec des acides dicarboxyliques répondant à la formule :


$$\text{A} - \text{CH}_2 - \text{N}^+ \begin{matrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{matrix} \left[ \text{B} - \text{N}^+ \begin{matrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{matrix} \right]_{(x+1)} \text{CH}_2 - \text{A} \quad (9)$$

A désigne un groupement  $\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$  ou  $\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{R}_3 \end{array}$

$R_1$  et  $R_2$  désignent un groupement alcoyle ou hydroxyalcoyle inférieur, comportant 1 à 4 atomes de carbone,

où y est égal à un nombre entier de 1 à 4, Q<sup>-</sup> désigne halogène, sulfate, méthosulfate.

thosulfate. Les polymères plus particulièrement préférés sont ceux pour lesquels A désigne  $\text{-CH}-\text{CH}_2$ ,  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_2$  désignent un groupement alcoyle

inférieur et en particulier méthyle et  $x$  est égal à 0.

La quantité d'agent d'alcoylation bifonctionnel est telle qu'il se forme des dérivés de polyamino-amides de poids moléculaire élevé mais solubles dans l'eau.

...

De tels polymères sont décrits entre autres dans le brevet français 1 583 363. incorporé par référence.

Des polymères préférés de ce type sont les copolymères  
 5 acide adipique-dialcoylaminohydroxylalcoyl-dialcoylène triamine dans les-  
 quels le radical alcoyle comporte 1 à 4 atomes de carbone et désigne de pré-  
 férence méthyle, éthyle, propyle.

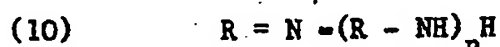
Les composés permettant d'obtenir des résultats particulière-  
 ment remarquables sont les copolymères acide adipique-diméthylamino hydroxy-  
 propyl-diéthylènetriamine vendus sous la dénomination Cartarétine F, F<sub>4</sub> ou  
 10 F<sub>8</sub> par la société SANDOZ.

Ces copolymères ont une teneur en azote de 17,0 à 18,0 %  
 en poids, une viscosité mesurée dans une solution aqueuse à 30 % en poids de  
 350 à 800 centipoises à 20°C (déterminé par un viscosimètre Brookfield utili-  
 sant une broche N° 3 à 30 tours par minute).

15 (11) Les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène polyamine  
 comportant deux groupements amine primaire et au moins un groupement amine  
 secondaire avec un acide dicarboxylique choisi parmi l'acide diglycolique, et  
 des acides dicarboxyliques aliphatiques saturés ayant 3 à 8 atomes de carbone.  
 Le rapport molaire entre la polyalkylène polyamine et l'acide dicarboxylique  
 20 étant compris entre 0,8 : 1 et 1,4 : 1 ; le polyamide en résultant étant amené  
 à réagir avec l'épichlorhydrine dans un rapport molaire d'épichlorhydrine par  
 rapport au groupement amine secondaire du polyamide compris entre 0,5 : 1 et  
 1,8 : 1, les brevets EUA 3.227.615, 2.961.347 incorporés par référence.

Des polymères particulièrement préférés sont ceux vendus sous la  
 25 dénomination HERCOSETT 57 par la Société Hercules Incorporated ayant une visco-  
 sité à 25°C de 30 cps, à 10 % en solution aqueuse sous  
 la dénomination PD 170 ou DELSETTE 101 par la société  
 Hercules dans le cas du copolymère d'acide adipique:epoxypropyl diéthylène-  
 triamine.

(12) Les polyalkylène-amines choisies dans le groupe formé par : :  
 30 - les produits de polymérisation de l'éthylène-imine et de ses homologues  
 portant éventuellement des substituants et qui sont obtenus généralement en  
 présence de catalyseurs acides, comme indiqué notamment dans le brevet US  
 N° 2 182 306. Le catalyseur de polymérisation peut être aussi un agent oxydant  
 ou un tensio-actif comme les produits oxyéthylénés. Parmi ces polymères, on  
 35 peut mentionner les polymères d'éthylène-imine, de propyléthylène-imine, de  
 butylène-imine, de phényléthylène-imine ou de cyclohexyléthylène-imine, ainsi  
 que les copolymères d'alkylène-imines avec l'acide acrylique et ses dérivés  
 en présence d'amines à poids moléculaire élevé, ou d'oxyde d'éthylène ;  
 - les polyalkylène-imines résultant de la polymérisation d'alkylène imines  
 40 de formule :



dans laquelle R est un radical alkylène-1, 2 et n un nombre entier inférieur à 4, obtenus par simple chauffage ou en milieu aqueux en présence d'un acide comme indiqué dans le brevet US N° 2 553 696. Parmi ces polyalkylènes-imines, on peut mentionner celles qui sont obtenues par polymérisation des

5 alkylène-imines suivantes :

- $C_2H_4 = NC_2H_4 - NH_2$  ; ou N,N-éthylène éthylènediamine,  
 $C_2H_4 = NC_2H_4 - NHC_2H_4 - NH_2$  ; ou N,N-éthylène diéthylène triamine,  
 $C_2H_4 = N(C_2H_4NH)_2C_2H_4 - NH_2$ , ou N,N-éthylène triéthylène tétramine,  
 $(CH_3)_2C_2H_3 = NC_2H_3 (CH_3) NH_2$  ; (N,N-1, 2 propylène) 1,2 propylène diamine,  
 10  $(CH_3)_2C_2H_3 = NC_2H_3 (CH_3) NHC_2H_3 (CH_3) NH_2$  ; ou N,N-(1,2 propylène) di 1,2-propylène triamine ;  
 $(CH_3)_2C_2H_3 = N \overline{\overline{C_2H_3}} (CH_3) NH \overline{\overline{C_2H_3}} (CH_3) NH_2$ , N,N- (1,2 propylène) tri-1,2 propylène tétramine ;

$(CH_3)_2C_2H_2 = NCH (CH_3) CH (CH_3) NH_2$ , N,N-(2,3-butylène) 2,3 butylène diamine.

- 15 - les polyéthylène-imines préparées selon le procédé du brevet US n°2 806 839 par chauffage de composés hétérocycliques dont le cycle comporte d'une part un groupement cétonique et d'autre part un atome d'oxygène et un atome d'azote situés respectivement en position  $\alpha$  par rapport au groupe cétonique, comme par exemple les uréthanes cycliques et les 2-oxazolidones éventuellement substitués sur l'atome d'azote, le chauffage s'effectuant sous  
 20 pression réduite avec élimination complète de  $CO_2$  par ouverture du cycle, suivi d'une polymérisation ;  
 - les polymères résultant de la condensation d'alkylène-imines telles que l'éthylène-imine, la méthyléthylène-imine ou la N-phényléthylène-imine,  
 25 sur des composés soufrés tels que le disulfure de carbone, le sulfure de carbonyle, le thiophosgène ou le chlorure de soufre, comme indiqué dans le brevet US n°2 208 095, incorporé par référence.

Sont également utilisables dans le cadre de la présente invention les dérivés partiellement alcoylés des polyéthylène imines susmentionnés dont le  
 30 degré d'alcoylation est compris entre 10 et 50 %. Des polymères de ce type plus particulièrement préférés sont ceux résultant de l'alcoylation avec le bromure d'octadécyle, le chlorure d'octadécyle, le chlorure d'heptadécyle, le bromure de tétradécyle, le sulfate d'hexadécyle, le chlorure de dodécyle, le bromure de décyle. De tels polymères sont décrits dans le brevet français  
 35 2 039 151, incorporé par référence.

D'autres polymères de ce type sont les dérivés alcoylés des polyéthylènes imines susdéfinis préparés par réaction d'une partie en poids d'oxyde d'éthylène ou de propylène sur une partie en poids de polyéthylène-

imine tels que décrits dans le brevet français 1 506 349.

Parmi les polyéthylène imines et leurs dérivés plus particulièrement préférés, on peut citer les produits vendus sous les dénominations :

PEI 6 ; PEI 12 ; PEI 18 ; PEI 300 ; PEI 600 ; PEI 1200 ; PEI 1800 ;

5 PEI 600 E qui est une polyéthylène imine alcoylée avec de l'oxyde d'éthylène dans un rapport de 1 : 0,75 ; TYDEX 14 et TYDEX 16 de densité d'environ 1,06 et de viscosité à 25°C supérieure à 1000 cps. Ces polyéthylène imines sont vendus par la Société DOW CHEMICAL. Les différents brevets susnommés sont incorporés dans la description à titre de référence.

10 D'autres polyéthylène imines utilisables selon l'invention sont celles vendues sous la dénomination POLYMIN P de densité d20 1,07 environ, de viscosité selon Brookfield de 10 000 - 20 000 cps/(à 10°C et 20 t/mn),

POLYMIN SN de densité d20 1,06 environ, de viscosité 800 - 1800 cps, à 20% en solution aqueuse POLYMIN HS de densité d20 1,07 env. et de viscosité 500 - 1000 cps. à 20% en solution aqueuse vendus par la société BASF.

15 On peut également utiliser dans le cadre de l'invention les produits de réaction de polyéthylène imine avec le formiate d'éthyle décrits dans le brevet français 2 167 801, incorporé dans la description par référence.

(13) Les polymères contenant dans la chaîne des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium seuls ou associés entre eux ou avec d'autres motifs tels qu'acrylamide, acrylamide substitué par exemple par un groupement alcoyle ou alcoylacrylate ; l'azote du pyridinium pouvant être substitué par une chaîne alcoyl de C<sub>1</sub> à C<sub>12</sub>, le noyau pyridine ou pyridinium pouvant être substitué par 0 à 3 groupements alcoyle.

A titre d'exemple, on peut citer :

- 25 - la polyvinylpyridine,
- le bromure de poly 1-butyl, 4-vinylpyridinium,
- le copolymère de bromure de 1-lauryl 4-vinyl pyridinium et bromure de 1-butyl 4-vinyl pyridinium,
- le copolymère de bromure de 1-lauryl 4-vinyl pyridinium et de bromure de 1-éthyl 4-vinyl pyridinium,
- 30 - le copolymère de 2-vinylpyridine et de chlorure de 1-benzyl 2-méthyl 5-vinylpyridinium,
- le copolymère d'acrylamide et de méthylsulfate de 1,2-diméthyl 5-vinyl pyridinium,
- 35 - le copolymère de méthacrylamide et de chlorure de 1-benzyl 2-vinyl pyridinium,
- le copolymère de méthylméthacrylate et de méthylsulfate de 1,2-diméthyl 5-vinyl pyridinium,

- le copolymère d'éthylacrylate et de 2-méthyl 5-vinyl pyridine et de chlorure de 1,2-diméthyl 5-vinyl pyridinium.

(14) Les résines cationiques urée-formaldéhyde

5 (15) Les polymères solubles dans l'eau, condensats de polyamines et d'épichlorhydrine tels que par exemple le condensat de tétraéthylène pentamine et d'épichlorhydrine.

(16) Les homo ou copolymères de vinylbenzylammonium tels que par exemple les polychlorure de vinyl benzyl alcoylammonium, le radical alcoyle pouvant être de préférence méthyle.

10 (17) les polyureylènes quaternaires du type de ceux décrits dans le brevet belge 77 3892, incorporé dans la présente description par référence.

---



Selon une variante, on peut utiliser dans les compositions selon la présente invention des polymères colorants en association avec les polymères anioniques susvisés et éventuellement d'autres polymères cationiques. De tels polymères sont entre autres :

5 Les polymères colorants constitués par un mélange de polymères cationiques hydrosolubles, de poids moléculaire compris entre 800 et 100 000 environ, comportant des groupements amine secondaire, tertiaire ou ammonium quaternaire, qui, ou bien font partie de, ou bien servent à l'accrochage direct ou indirect de composés porteurs de groupements chromophores ou chromogènes appelés dans la suite "CPGCC" <sup>/aryl</sup> ou aryl aliphatiques, étant entendu que si la chaîne principale comporte des groupes amines faisant partie de CPGCC, elle comporte nécessairement, en outre, au moins 10 % de groupes amine aliphatique par rapport au nombre total des groupements amine de la chaîne.

10 15 Les polycondensats cationiques utilisables comme conditionneurs du cheveu et en particulier les polymères cationiques utilisés pour la préparation des polymères colorants susnommés sont décrits en particulier dans les brevets français de la demanderesse n° 72 42279, 74 27030, 74 39242, 75 15162, 76 20261 et dans les brevets luxembourgeois n° 73 794 et 73 795, et sont définis dans 20 les groupes ci-dessus indiqués, relatifs aux polymères cationiques.

Dans le cas des polymères cationiques antérieurement décrits comme conditionneurs pour cheveux, on greffe sur certains des groupements amines du polymère de départ un produit coloré, colorant ou précurseur de colorant ; cependant, pour que l'on conserve des propriétés d'adsorption sur les fibres 25 kératiniques, il ne faut pas substituer tous les sites aminés par des restes de CPGCC pour éviter de faire disparaître l'affinité pour la fibre kératinique. Le CPGCC que l'on greffe sur le polymère peut être ou non soluble dans l'eau car la solubilité du polymère cationique colorant selon l'invention est fonction de la solubilité du polymère correspondant avant greffage des restes de CPGCC. 30 Dans une variante de réalisation, les polymères sont linéaires ou ramifiés mais non réticulés ; dans une autre variante, le polymère peut être légèrement réticulé mais, dans ce cas, la réticulation est maintenue dans des limites restreintes pour ne pas faire trop décroître l'hydrosolubilité du polymère. Ces polymères colorants susdéfinis sont hydrosolubles ; ils peuvent être 35 utilisés non seulement en solution aqueuse mais également en milieu eau-solvant, la solubilité subsistant lorsqu'on ajoute des solvants tels que l'éthanol, les alkylène-glycols, les éthers de glycol ou des produits analogues.

Ces polymères colorants peuvent être obtenus selon trois procédés ci-après définis.

5 Dans un premier procédé de préparation, les polymères colorants sont obtenus par réaction de composés colorés réactifs avec des résines cationiques comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire alcoylables.

10 Dans un deuxième procédé de préparation, les polymères colorants sont obtenus par réaction de composés colorés comportant des groupements amine ou phénol alcoylables avec des résines cationiques comportant des groupements réactifs.

15 Dans un troisième procédé de préparation, les polymères colorants sont obtenus par réaction d'un composé ou d'un mélange de composés aminés dialcoylables avec d'autres dérivés bifonctionnels dont les fonctions peuvent réagir avec une amine l'un des deux composés réagissants étant un CPGCC ; ces fonctions peuvent être par exemple des époxydes, des halogénures ou des doubles liaisons activées.

20 Dans le premier procédé de préparation ci-dessus mentionné, on peut utiliser des résines cationiques telles que des polyamines ou des polyamino amides, par exemple celles décrites dans les paragraphes ci-dessus, et dans les brevets français de la demanderesse n° 72 42279, 74 27030 et 74 39242. On peut également utiliser des résines commerciales telles que les polyéthylène-  
25 neimines. Toutes ces résines comportent des groupements amine primaire, secondaire ou tertiaire alcoylables qui peuvent réagir avec des CPGCC réactifs en particulier les CPGCC à atomes de chlore ou de brome mobiles, à groupements époxyde ou à doubles liaisons activées.

30 Dans une première variante de mise en oeuvre de ce premier procédé de préparation, les molécules réactives de départ qui vont agir sur la résine cationique comportent un ou plusieurs radicaux  $\text{-NHCOCH}_2\text{Cl}$ . Ces molécules sont préférentiellement des composés résultant de la chloroacétylation de colorants comportant une ou plusieurs fonctions amine aromatique substituées par un radical aminoalkyle ou comportant une ou plusieurs substitutions aminoalcoxy, étant entendu que seules les fonctions amine extra-nucléaires sont chloroacétylées. Ces composés réactifs chloroacétylés peuvent appartenir aux différentes  
35 grandes catégories de colorants et peuvent être, par exemple, des colorants nitrés benzéniques, des colorants anthraquinoniques, des colorants azoïques, des indamines, des indoanilines, des indophénols, des colorants benzoquinoniques-1,4 tels que ceux décrits dans le brevet français 73 22562, les colorants décrits dans le brevet français 1 540 423. Parmi les colorants nitrés benzéniques, on peut citer les colorants réactifs obtenus par

chloracétylation à partir des dérivés des ortho, méta et paranitranilines tels que le nitro-3 N- $\beta$ -aminoéthylamino-4-anisole, la (nitro-3 amino-6)-phénoxyéthylamine, la (nitro-3 amino-4)-phénoxyéthylamine ou encore par chloroacétylation à partir des dérivés de la nitroparaphénylènediamine tels

5 que le N- $\beta$ -aminoéthylamino-1 nitro-3 N'-méthylamino-4 benzène, ou la N,N-N,N-di- $\beta$ -hydroxyéthylamino-1 nitro-3 N' - $\beta$ -aminoéthylamine-4-benzène. Parmi les colorants chloracétylés anthraquinoniques que l'on peut utiliser, on peut mentionner la  $\beta$ -chloracétylaminoéthylamino-1 anthraquinone obtenue par

10 par chloracétylation de la  $\beta$ -aminoéthyl-amino-1 anthraquinone ou encore la  $\beta$ -chloracétylamino-propylamino-1 N-méthylamino-4 anthraquinone obtenue par chloracétylation du produit correspondant décrit dans le brevet britannique 1 159 557, ou encore la hydroxy-1 chloracétylamino-propylamino-4 anthraquinone obtenue par chloracétylation du produit décrit dans le brevet britannique 1 227 825,

15 ou encore la  $\gamma$ -chloracétylamino propylamino- anthraquinone obtenue par chloracétylation du produit décrit à l'exemple 7 du brevet britannique 1 159 557. Dans ces exemples, la chloracétylation des produits anthraquinoniques de départ s'effectue préférentiellement dans le dioxanne en présence de carbonate de soude ; dans le

20 cas des trois premiers composés anthraquinoniques ci-dessus mentionnés, on chloracétyle l'ensemble des fonctions amine puis on fait une désacylation sélective à l'aide d'acide sulfurique ; dans le cas du quatrième composé anthraquinonique ci-dessus mentionné, on chloracétyle sélectivement la fonction amine extranucléaire. Des composés azoïques chloracétylés utilisables sont

25 obtenus par copulation des sels de diazonium sur la N-éthyl N- $\beta$ -chloracétylaminoéthylaniline ; on peut mentionner à titre d'exemple l'azoïque de l'amino-2 benzothiazole et de la N-éthyl,N- $\beta$ -chloracétylaminoéthylaniline. Parmi les dérivés chloracétylés des indamines, des indoanilines et des indophénols, on peut mentionner la N-[[ (éthyl $\beta$ -chloracétylaminoéthyl) amino-4] phényl]

30 diméthyl-2,6 amino-3 benzoquinone imine obtenue en faisant réagir la nitroso-4 N-éthyl, N- $\beta$ -chloracétylaminoéthyl aniline sur le diméthyl-2,6 amino-3 phénol ; on peut mentionner également la N-(amino-4 diméthyl-2,5) phénylméthyl-2 amino-5 benzoquinone imine <sup>/obtenue</sup> en faisant réagir la diméthyl-2,5 paraphénylènediamine sur le méthyl-2, chloracétylamino-5 phénol en milieu ammoniacal en présence de persulfate d'ammonium. Parmi les colorants benzoquinonique-1,4 chloroacétylés,

35 on peut mentionner la N- $\beta$ -hydroxyéthylamino-2(N-éthyl, N $\beta$ -chloracétylamino-4 anilino)-5 benzoquinone-1,4 obtenue en faisant réagir la nitroso-4 N-éthyl,

N- $\beta$ -chloracétylaminoéthyl aniline sur le  $\beta$ -hydroxyéthylamino-3 méthoxy-4 phénol en milieu ammoniacal en présence d'eau oxygénée. Parmi les dérivés chloracétylés des colorants décrits dans le brevet français n° 1 540 423, on peut mentionner la N-[nitro-3- $\beta$ -chloracétylaminoéthylamino-4)phényl]  
 5 N'-[(nitro-4')phényl]éthylène-diamine résultant de la chloracétylation du composé décrit dans l'exemple 17 du brevet français n° 1 540 423 ou encore la méthylamino-1  $\gamma$ -[(nitro-2' N-éthyl N- $\beta$ -chloracétylaminoéthylamino-5) phényl] aminopropylamino-4 anthraquinone résultant de la chloracétylation du composé décrit dans l'exemple 19 du brevet français n° 1 540 423.

10 Des colorants plus particulièrement préférés selon l'invention sont ceux résultant de la réaction d'un polymère de motif  $[\text{NH}-(\text{CH}_2)_2\text{NH}-(\text{CH}_2)_2\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4-\text{CO}]_n$  décrit dans le brevet français de la demanderesse n° 74 39242, avec le dérivé azotique de l' amino 2 - benzothiazole et de la N-éthyl N- $\beta$ -chloracétylaminoéthylamine appelé ci-après KC1. ou avec la  $\gamma$  chloroacétylamino-  
 15 propylamino-2 anthraquinone appelé ci-après KC2.

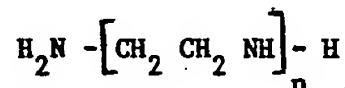
Dans une deuxième variante de mise en oeuvre du premier procédé de préparation, les molécules colorées réactives de départ comportent soit une ou plusieurs amines aromatiques substituées par des radicaux  $\omega$ -halogénoalkyle, chloro-3 hydroxy-2 propyle, époxy-2,3 propyle; soit des groupements halogénoalco  
 20 sur un noyau aromatique. On peut mentionner en particulier parmi ces composés le  $\beta$ -chloréthylamino-1 nitro-3 N-méthylamino-4 benzène, le N-éthyl N- $\beta$ -chloréthylamino-1 nitro-3 N'-méthylamino-4 benzène, le N- $\beta$ -bromoéthylamino-1 N'-diméthylamino-3 nitro-4 benzène,

le (nitro-3 amino-4) phényl bromoéthyléther obtenu par désacétylation du (nitro-3  
 25 acétylamino-4) phényl bromoéthyl éther décrit dans l'exemple 13 du brevet français n° 74 36651, la (chloro-3 hydroxy-2 propyl) amino-1 anthraquinone, ou la (époxy-2,3 propyl) amino-1 anthraquinone.

Dans une troisième variante de mise en oeuvre du premier procédé de préparation, on peut utiliser des composés réactifs colorés comportant des  
 30 groupements chlorotriaziniques comme dans les produits connus sous le nom commercial de "Procion" vendus par la Société ICI, par exemple ceux qui correspondent aux formules indiquées dans le Color Index sous les références 13 245, 13 190, 18 105 et 18 159.

Dans une quatrième variante de mise en oeuvre dudit premier procédé  
 35 de préparation, on peut utiliser des composés colorés réactifs à double liaison activée tels que les produits connus sous le nom commercial de "Remazol" et vendus par la Société Hoechst, par exemple les vinyl-sulfones des colorants qui correspondent aux formules indiquées dans le Color Index sous les références 18 852 ou 61 200.

Dans le deuxième procédé de préparation, on peut avantageusement utiliser des composés colorés à groupements amine ou phénol alcoylables sans atténuation sensible de la couleur et, en particulier, les composés qui ont été mentionnés pour les première et deuxième variantes de mise en oeuvre du premier procédé de préparation (étant entendu qu'il s'agit des composés avant chloracétylation ou halogénoalkylation). Comme résines cationiques comportant des groupements réactifs, on peut avantageusement utiliser des produits de réaction d'une épihalohydrine (épichlorhydrine ou épibromhydrine) avec des polyamino-amides résultant de la polycondensation d'un diacide et d'une polyamine du type :



formule dans laquelle n a la valeur 2 ou 3.

Parmi les polyamino-amides intéressants, on peut tout particulièrement citer ceux mentionnés dans le brevet français de la demanderesse n° 74 39242. Quand l'épihalohydrine est utilisée dans des proportions allant de 0,8/1 à 1,3/1 environ par rapport aux groupements basiques, on obtient une résine qui peut comporter des groupements azétidinium, halohydrine ou époxyde, tous ces groupements alcoylant des amines ou des phénols et permettant donc de fixer par liaison covalente des composés colorés à fonction amine ou phénol. Les groupements réactifs alcoylants de la résine, qui ne réagissent pas avec les composés colorés, peuvent être supprimés par réaction avec un composé nucléophile tel qu'une amine ou un mercaptan par exemple, ou peuvent être conservés pour augmenter encore la fixation du polymère colorant sur le substrat à teindre.

Dans le troisième procédé de préparation des composés, on peut utiliser des composés colorés du type  $\text{Z-NH}_2$  comme dérivés dialcoylables dans des réactions de polycondensation avec des dérivés bis-halogénés, bis-époxydes ou bis-insaturés à doubles liaisons activées. On utilise de préférence, dans ce cas, en plus des composés colorés  $\text{Z-NH}_2$ , un autre dérivé aminé bis-secondaire, par exemple la pipérazine, pour augmenter la solubilité dans l'eau du produit obtenu ainsi que son affinité pour les fibres kératiniques. On peut également utiliser des dérivés bis-halogéno alcanes ou bis-halohydrines des composés colorés avec des bis-amines secondaires ou tertiaires (ce type de réaction est décrit dans le brevet français 75 15161).

Parmi les dérivés bifonctionnels utilisables pour réagir avec les composés aminés, on peut mentionner, en particulier, les dérivés de la pipérazine tels que la N,N' bis(chloro-3 hydroxy-2 propyl)-pipérazine, la N,N' bis(époxy-2, 3 propyl)-pipérazine, la bis-acryloyl -pipérazine, l'éther de diglycidyle ou le bis-acrylamide de l'éthylène -diamine ; on peut aussi utiliser des dérivés bis-amino colorés avec des dérivés bifonctionnels tels que ceux qui viennent d'être mentionnés, ou encore des dérivés bis-halogénés colorés avec des amines bis-secondaires.

Dans le cas du premier et du deuxième procédés de préparation ci-dessus mentionnés, les réactions de préparation des dérivés halogénés ou époxydes réactifs sont en général effectuées en milieu solvant, en présence ou non d'eau, à des températures comprises entre 0 et 100°C, et de préférence entre 30 et 70°C. Comme solvants utilisables, on peut citer notamment les alcools inférieurs, tels que le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, le t-butanol, les alcoxyéthanol, les solvants aromatiques tels que le benzène ou le toluène, ou d'autres solvants tels que le diméthylformamide ou l'acétonitrile. Les réactions des composés colorés réactifs avec les résines cationiques sont le plus souvent réalisées en présence de solvants tels que ceux ci-dessus mentionnés à des températures comprises entre 30 et 130°C, et, de préférence, entre 50 et 90°C ; le temps de réaction est en général compris entre 1 à 10 heures environ. Ces réactions peuvent être réalisées sur des résines cationiques linéaires ou réticulées mais il est également possible de réticuler avec des dérivés bifonctionnels la résine cationique après greffage du composé coloré. Les résines colorantes sont ensuite précipitées dans un non-solvant tel que l'acétone, la méthyléthylcétone, la méthylisobutylcétone, l'éther éthylique ou les hydrocarbures tels que l'hexane ou l'heptane. Compte-tenu de la réactivité des composés colorés qui, de surcroît, sont en présence d'un excès important de sites réactifs sur les résines, et compte-tenu de la possibilité de précipiter les substances colorantes, il est généralement relativement aisé de purifier les composés colorants obtenus et, en particulier, d'éliminer les colorants ou précurseurs de colorant éventuellement non condensés sur la résine. Quand les substances colorantes ne peuvent être précipitées, on peut purifier le produit obtenu par dialyse après solubilisation dans l'eau. Dans les cas où l'on fait réagir des composés colorés à groupements amine ou phénol avec des résines réactives, les réactions sont réalisées en milieu solvant ou dans l'eau. Quand on cherche à conserver des résines réactives, on acidifie lesdites résines, par exemple avec de l'acide chlorhydrique, avant de les isoler. Si, au contraire, on ne désire pas conserver les résines réactives, on ajoute un composé nucléophile tel qu'une amine ou un mercaptan, pour consommer les sites réactifs usuels.

Les réactions du troisième procédé de préparation sont réalisables dans l'eau, dans les solvants ou dans des mélanges eau-solvant. Ces réactions sont réalisées à des températures comprises entre 50 et 150°C et, de préférence, entre 80 et 130°C. Le temps de réaction est compris entre 1 et 10 heures environ.

Ces polymères colorants sont décrits plus en détail dans la demande française n° 76 24618 du 12 août 1976, incorporée dans la présente description par référence.

Parmi les polymères anioniques qui peuvent être utilisés dans la composition selon l'invention, on peut citer les polymères dérivés d'acide sulfonique<sup>ou</sup>/carboxylique. Parmi les polymères dérivés d'acide sulfonique, on peut mentionner :

- les sels de l'acide polystyrène sulfonique tels que les sels de sodium  
5 vendus sous la dénomination Flexan 500 ayant un poids moléculaire d'environ 500 000 ou sous la dénomination Flexan 130 ayant un poids moléculaire d'environ 100 000 par la société NATIONAL STARCH. De tels composés sont décrits notamment dans le brevet français 2 198 729, incorporé dans la présente description <sup>référence</sup> par/.

- les sels de métaux alcalins ou alcalino terreux des acides sulfoniques  
10 dérivant de la lignine et, plus particulièrement, les lignosulfates de calcium ou de sodium tels que le produit vendu sous la dénomination Marasperse C-21 par la Société American Can Co. et ceux en C<sub>10</sub> C<sub>14</sub> vendus par la société Avébène.

Parmi les polymères dérivés d'acide carboxylique on peut citer :

1 - Les bipolymères tels que les copolymères d'acétate de vinyle et d'acide  
15 crotonique, comme la résine vendue sous la dénomination 26.13.14 ou 28.13.10. par la Société NATIONAL STARCH.

2 - Les polymères greffés préparés comme décrit dans le brevet français  
1 222 944, à partir de composés polymérisables (tels que des esters vinyliques, les esters d'acide acrylique ou méthacrylique seuls ou en mélange copolymérisés  
20 avec d'autres composés comme les acides crotonique, acrylique ou méthacrylique) sur des oxydes de polyalcoylène, des polyalcoylèneglycols ou des dérivés appropriés de ces composés.

- Les polymères greffés d'esters vinyliques, d'esters d'acide acrylique  
ou méthacrylique seuls ou en mélange avec d'autres composés copolymérisables sur  
25 des polyalcoylèneglycols sont obtenus par polymérisation à chaud en phase homogène en introduisant des polyalcoylèneglycols dans des monomères d'esters vinyliques, d'esters d'acide acrylique ou méthacrylique, en présence d'activateurs radicalaires.

On peut mentionner comme esters vinyliques appropriés : l'acétate de vinyle,  
30 le propionate de vinyle, le butyrate de vinyle, le benzoate de vinyle et comme esters de l'acide acrylique ou méthacrylique, ceux obtenus avec des alcools aliphatiques à bas poids moléculaire comportant de 1 à 8 atomes de carbone.

Comme polyalcoylèneglycols, on peut mentionner surtout les polyéthylène-  
glycols ayant un poids moléculaire de 100 à plusieurs millions et de préférence  
35 compris entre 1000 et 30 000.

On peut mentionner, tout particulièrement, les polymères d'acétate de  
vinyle greffé sur des polyéthylèneglycols et les polymères d'acétate de vinyle,  
d'acide crotonique greffé sur les polyéthylèneglycols.

- Les polymères greffés d'esters vinyliques, d'esters d'acide acrylique  
40 ou méthacrylique sur des dérivés de polyalcoylèneglycols dont les groupes hydroxyle terminaux sont étherifiés ou estérifiés aux deux extrémités avec des



composés mono- ou polyfonctionnels comme le méthanol, le butanol, les acides acétique, propionique ou butyrique.

- Les polymères greffés d'esters vinyliques, d'esters de l'acide acrylique ou méthacrylique sur des oxydes de polyalcoylèneglycol azotés.

5 3- les copolymères greffés et réticulés résultant de la copolymérisation :

a) d'au moins un monomère du type non-ionique,

b) d'au moins un monomère du type ionique,

c) de polyéthylèneglycol, et

10 d) d'un réticulant pris de préférence dans le groupe constitué par : le diméthacrylate d'éthylèneglycol, le phtalate de diallyle, les divinylbenzènes, le tétraallyloxyéthane et les polyallylsucroses ayant de 2 à 5 groupes allyle par mole de sucre.

Le polyéthylèneglycol utilisé a un poids moléculaire compris entre 200 et plusieurs millions, et de préférence entre 300 et 30 000.

15 Les monomères non-ioniques peuvent être d'un type très varié et parmi ceux-ci, on peut en particulier citer : l'acétate de vinyle, le stéarate de vinyle, le laurate de vinyle, le propionate de vinyle, le stéarate d'allyle, le laurate d'allyle, le maléate de diéthyle, l'acétate d'allyle, le méthacrylate de méthyle, le cétylvinyléther, le stéarylvinyléther et l'hexène-1.

20 Les monomères ioniques peuvent être également d'un type très varié et parmi ceux-ci on peut en particulier citer : l'acide crotonique, l'acide allyloxyacétique, l'acide vinyl acétique, l'acide maléique, l'acide acrylique, et l'acide méthacrylique.

25 Les copolymères greffés et réticulés utilisables selon l'invention sont de préférence constitués :

a) de 5 à 85 % en poids d'au moins un monomère non ionique,

b) de 3 à 80 % en poids d'au moins un monomère ionique,

c) de 2 à 50 % en poids, mais de préférence de 5 à 30 % de polyéthylèneglycol, et

30 d) de 0,01 % à 8 % en poids d'un réticulant, le pourcentage en réticulant étant exprimé par rapport au poids total de a) + b) + c).

Les copolymères greffés et réticulés tels qu'ainsi définis ont généralement un poids moléculaire compris entre 10 000 et 1 000 000, et

35 de préférence compris entre 15 000 et 500 000.

Quand les copolymères greffés et réticulés, comportent des fonctions acides carboxyliques libres, celles-ci peuvent être neutralisées à l'aide



d'une base dans une proportion comprise entre 50 à 100 % de la quantité correspondant à une neutralisation stoechiométrique, telle qu'une base organique ou minérale telle que l'ammoniaque, la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, les isopropylamines, l'isopropanol aniline, la morpholine ; l'amin-

5 2 méthyl-2 propanol-1, l' amino-2 méthyl-2. propanediol-1,3, etc...

De tels copolymères sont décrits dans la demande allemande publiée sous le numéro 2 330 956, incorporée dans la présente description par référence.

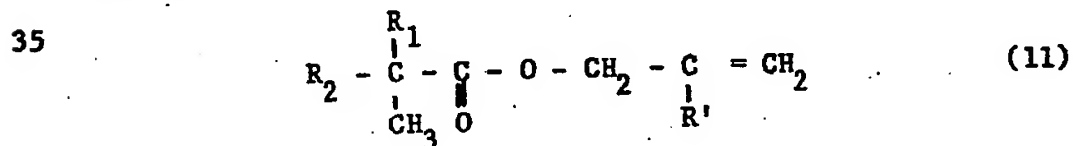
4 - Les copolymères obtenus par copolymérisation d'au moins un monomère de chacun des trois groupes suivants :

- 10 - le premier groupe étant constitué par les esters d'alcools insaturés et d'acides carboxyliques saturés à courte chaîne, les esters d'alcools saturés à courte chaîne et d'acides insaturés, les chaînes carbonées de ces composés pouvant être éventuellement interrompues par des hétéroatomes ou des hétéro-
- 15 groupements hydroxy substitués en  $\beta$  par rapport à l'hétéroatome,
- le second groupe étant constitué par des acides insaturés dont les chaînes carbonées peuvent éventuellement être interrompues par des hétéroatomes ou des hétérogroupe divalents tels que -O-, -S-, -NH- et peuvent présenter des groupements hydroxy substitués en  $\beta$  par rapport à l'hétéroatome, <sup>tel que</sup> l'acide buténoïque-
- 20 3, penténoïque-4, underénoïque-10, allylmalonique, crotonique, allyloxyacétique, crotyloxyacétique, méthallyloxyacétique, allyl oxy-3 propionique, allyl thioacétique, allylaminoacétique, vinyloxyacétique.

- le troisième groupe étant constitué par les esters d'acides à longue chaîne et d'alcool insaturé, les esters des acides insaturés du second groupe
- 25 et d'un alcool saturé ou insaturé linéaire ou ramifié comportant de 8 à 18 atomes de carbone ou d'un alcool de lanoline, les éthers alcoyl-vinylés, les éthers alcoyl-allyliques, les éthers alcoyl-méthallyliques ou les éthers alcoyl-crotyliques, et les  $\alpha$ -oléfines, décrits en particulier dans le brevet français 1 580 545, incorporé dans la présente description par référence.

30 5 - Les terpolymères résultant de la copolymérisation :

- a) d'acide crotonique
- b) d'acétate de vinyle, et
- c) d'un ester allylique ou méthallylique correspondant à la formule suivante :



dans laquelle :

- R' représente un atome d'hydrogène ou un radical - CH<sub>3</sub> ;
- 40 R<sub>1</sub> représente une chaîne hydrocarbonée saturée linéaire ou ramifiée ayant 1 à 6 atomes de carbone ;
- R<sub>2</sub> représente soit le radical - CH<sub>3</sub> soit le radical - HC (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ;

étant entendu que  $R_1 + R_2$  doit être inférieur ou égal à 7 atomes de carbone.

Les terpolymères précités résultent, en particulier, de la copolymérisation de 6-15 % et de préférence de 7-12 % d'acide crotonique, de 65-86 % et de préférence de 71-83 % d'acétate de vinyle, et de 8-20 % et de préférence de 10-17 % d'ester allylique ou méthallylique de formule (11).

Les terpolymères selon l'invention ont, de préférence, un poids moléculaire compris entre 15.000 et 30.000.

Dans une forme particulière de réalisation les copolymères selon l'invention sont réticulés à l'aide d'un agent de réticulation tel que le diéthylène glycol diallyléther, le tétra allyloxyéthane, le triallyl éther du triméthylol propane et les diacrylates ou diméthacrylates de diols tels que l'éthylène glycol, la proportion d'agent réticulant étant comprise entre 0,1 et 1,2% en poids.

Selon l'invention, il est également possible d'utiliser les terpolymères décrits ci-dessus qui ont subi la salification de leur fonction acide à l'aide d'une base organique du type de celles mentionnées dans le paragraphe 3 ci-dessus.

De tels terpolymères sont décrits en particulier dans la demande de brevet français 2 265 782, incorporée dans la présente description par référence.

6- Les tetra et penta polymères qui constituent les copolymères résultant de la copolymérisation :

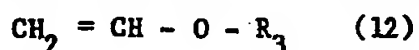
a) d'un acide insaturé choisi parmi l'acide crotonique ou allyloxyacétique ;

b) d'acétate de vinyle ou <sup>de</sup> propionate de vinyle ;

c) d'au moins un ester allylique ou méthallylique ramifié correspondant à la formule (11) définie ci-dessus ;

d) d'un monomère pris dans le groupe constitué par :

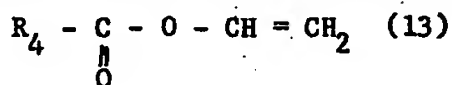
(i) un éther vinylique de formule :



dans laquelle :

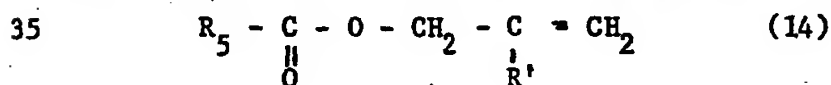
$R_3$  est un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 12 atomes de carbone, et, de préférence, méthyl, éthyl, isopropyl, t-butyl, octyl, dodécyl, (ii) un

ester vinylique à chaîne grasse de formule :



dans laquelle :

$R_4$  est un radical alkyle linéaire ayant de 7 à 11 atomes de carbone et, de préférence, octyl, décyl ou dodécyl, (iii) un ester allylique ou méthallylique linéaire de formule :



dans laquelle :

$R'$  est un atome d'hydrogène ou un radical  $-\text{CH}_3$  et  $R_5$  est un radical alkyle linéaire ayant de 1 à 11 atomes de carbone, de préférence méthyle, heptyle,

nonyle, undecyle.

Les copolymères précités résultent, en particulier, de la copolymérisation de 2-15 % et de préférence de 4-12 % de l'acide insaturé, de 55-89,5 % et de préférence de 65-85 % de l'ester vinylique, de 8-20 % et de préférence de 10-17 % d'au moins un ester allylique ou méthallylique de formule (11) et de 0,5-10 % et de préférence de 1-6 % d'un monomère pris dans le groupe constitué par : un éther vinylique de formule (12), un ester vinylique de formule (13) et un ester allylique ou méthallylique de formule (14).

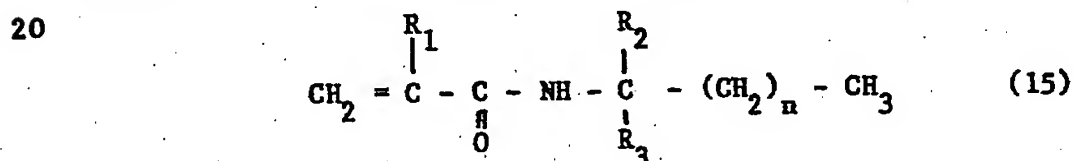
Dans une forme particulière de réalisation ces copolymères sont réticulés à l'aide d'un agent de réticulation susmentionné dans une proportion comprise entre 0,1 et 1,2 % en poids.

On peut également utiliser les copolymères décrits ci-dessus qui ont subi la salification de leur fonction acide à l'aide d'une base organique telle que définie dans le paragraphe 3.

De tels polymères sont décrits, en particulier, dans la demande de brevet français 2 265 781, incorporée dans la présente description par référence.

7 -les- ter - tétra - pentapolymères et polymères supérieurs choisis parmi les copolymères résultant de la copolymérisation :

TYPE A (a) d'au moins un monomère insoluble dans l'eau de formule :



dans laquelle :

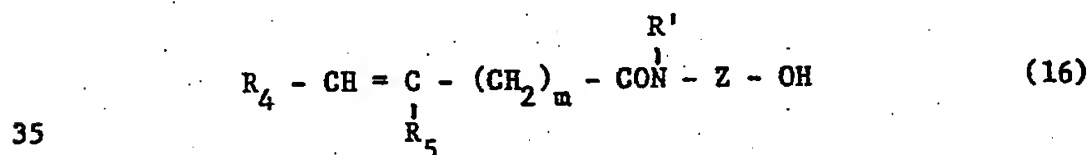
$\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  et  $\text{R}_3$  représentent soit un atome d'hydrogène, soit un radical

méthyle,

et  $n$  est 0 ou un nombre entier de 1 à 10 inclus et, de préférence, le N-tertiobutyl acrylamide, le N-octyl acrylamide, le N-décyl acrylamide, le N-dodécyl acrylamide, le N-[(diméthyl-1,1) propyl-1] acrylamide, la N-[(diméthyl-1,1) butyl-1] acrylamide,

le N-[(diméthyl-1,1) pentyl-1] acrylamide, ainsi que les méthacrylamides correspondants, et

(b) d'au moins un monomère soluble dans l'eau, de formule :



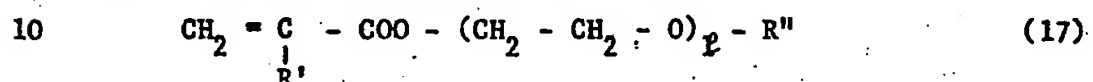
dans laquelle :

$\text{R}'$  représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,

$\text{Z}$  représente un radical alkylène linéaire ou ramifié de 1 à 6 atomes de carbone, substitué ou non par une ou deux fonctions hydroxyméthyle, et  $m$  est égal à 0 ou 1, et  $\text{R}_4$  désigne H ou  $-\text{COR}_6$ ,  $\text{R}_6$  étant OH ou  $-\text{NH}-\text{R}_7$ ,  $\text{R}_7$  désignant H ou  $-\text{Z}-\text{OH}$ ,  $\text{R}_5$  désigne H ou  $-\text{CH}_3$  lorsque  $m = 0$ , et  $\text{R}_4$  désigne H et  $\text{R}_5$   $\text{CO}-\text{R}_6$  lorsque  $m = 1$ .

en particulier, les mono, bis ou tri hydroxy-alcoyl acrylamide ou méthacrylamide, alcoyl désignant un groupement linéaire ou ramifié comportant 1 à 6 atomes de carbone tels que méthyle, éthyle, propyle, butyle, butyl, diméthyle-1,1 butyl, propyl ; l'acide N-mono-ou di-hydroxy alcoyl maléamique, l'acide N-mono-ou di-hydroxyalcoyl itaconamique et les amides correspondants, alcoyl désignant, de préférence, méthyle.

et (c) et au moins un autre monomère pris dans le groupe constitué par : l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'anhydride maléique, la N-vinylpyrrolidone et les acrylate et méthacrylate de formule :



dans laquelle :

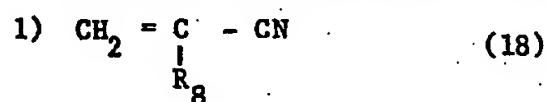
R' représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, p est 3 ou 4 et R''

est un radical méthyle ou éthyle parmi lesquels on peut citer les acrylates ou méthacrylates d'ω-méthyl ou éthyl polyéthylène glycol.

Selon une autre forme de réalisation, les copolymères selon l'invention sont des tétra-, penta- ou polymères supérieurs qui résultent de la copolymérisation de plus d'un monomère de formule (15) et/ou de plus d'un monomère de formule (16) et/ou de plus d'un monomère du troisième groupe (c) ci-dessus.

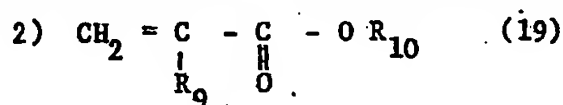
20 Selon une autre variante de l'invention, les copolymères résultent de la copolymérisation d'un monomère de formule (15) d'un monomère de formule (16), d'un monomère du groupe (c) et d'au moins un autre monomère, pris dans le groupe constitué par :

- le styrène,
- 25 - un monomère correspondant à l'une des formules (18) à (22) suivantes :



dans laquelle :

R<sub>8</sub> représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle et, de préférence, l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile.



dans laquelle :

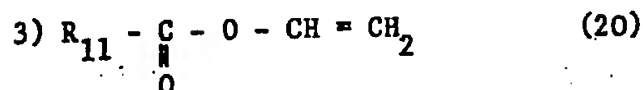
R<sub>9</sub> représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle et

35 R<sub>10</sub> représente un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 18 atomes de carbone, un radical

- (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ou un radical - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub>OH, - CH<sub>2</sub> - CH - CH<sub>2</sub>OH

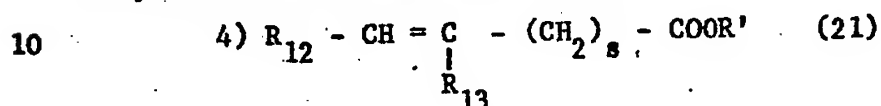
et, de préférence, les acrylates et méthacrylates de méthyle, d'éthyle, de propyle, d'isopropyle, de butyle, de tertibutyle, d'hexyle, de décyle, de dodé-

cyle, d'octadécyle, d'hydroxy-2 éthyle et de N,N diméthyl amino-2 éthyle.



dans laquelle :

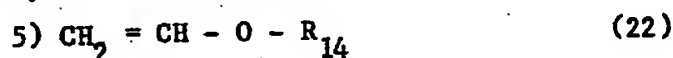
- 5  $R_{11}$  représente un radical alkyl linéaire ou ramifié ayant de 1 à 16 atomes de carbone, ou un radical phényl et, de préférence, l'acétate, le propionate, le butyrate; le laurate, le stéarate, le pivalate, le néoheptanoate, le néooctanoate, le néodécanoate, le tétraméthyl-2,2,4,4 valérate, l'isopropyl-2 diméthyl-2,3 butyrate et le benzoate de vinyle.



dans laquelle :

$R'$  est un radical alkyle ayant de 1 à 3 atomes de carbone, et

- 15  $s$  est 0 ou 1 et de préférence, le maléate de diméthyle ou de diéthyle, l'itaconate de diméthyle ou de diéthyle.



dans laquelle :

$R_{14}$  représente un radical alkyle saturé linéaire ou ramifié ayant de 1 à 17 atomes de carbone et, de préférence, le méthyl-, le butyl-, l'isopropyl-,

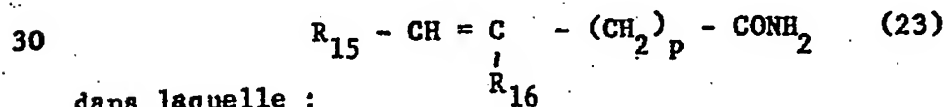
- 20 l'octyl-, le dodécyl- et l'octadécyl- vinyl éther.

Selon une troisième forme préférentielle de réalisation ces copolymères peuvent être également des tétra-, penta-polymères ou copolymères supérieurs qui résultent de la copolymérisation de plus d'un monomère de formule (15) et (16) et de plus d'un monomère de groupe (c) en présence de styrène ou d'un autre monomère tels que ceux de formule (18) à (22) ci-dessus.

TYPE B : Les polymères de ce type résultent de la copolymérisation

a) d'au moins un monomère de formule (15)

b) d'au moins un monomère de formule (23)



dans laquelle :

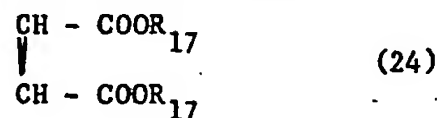
$p$  est 0 ou 1,  $R_{15}$  désigne H ou COOH et  $R_{16}$  désigne H ou  $\text{CH}_3$  lorsque  $p = 0$ ,  $R_{15}$  désigne H et  $R_{16}$  désigne COOH lorsque  $p = 1$ , et, de préférence, parmi les monomères de formule (23) on peut, en particulier, citer l'acrylamide, la méthacrylamide,

- 35 l'acide maléamique et l'acide itaconamique.

c) d'au moins un monomère pris dans le groupe constitué par l'anhydride maléique, les monomères de formules 16, 17.

Selon une autre variante, les copolymères de type B résultent de la copolymérisation d'un monomère 15, d'un monomère 23, d'un monomère du groupe c

et d'un monomère choisi parmi le styrène, la N-vinylpyrrolidone, les monomères de formules 18, 19, 20, 22 susdéfinis et 24.



5 dans laquelle  $R_{17}$  représente un radical alkyle ayant 1 à 3 atomes de carbone.

Ces copolymères ont, de préférence, un poids moléculaire compris entre 1000 et 500.000 et, plus particulièrement, un poids moléculaire compris entre 2000 et 200.000.

Dans une forme particulière de réalisation, ces copolymères sont  
10 réticulés avec un agent de réticulation du type défini au paragraphe 3 dans une proportion comprise entre 0,01 et 2 % en poids par rapport au poids total des monomères mis à réagir.

Comme précédemment les fonctions acides carboxyliques libres peuvent  
15 être neutralisées avec au moins une base organique telle qu'elle est indiquée au paragraphe 3.

La neutralisation est en général réalisée dans une proportion molaire comprise entre 10 et 150 %.

Ces copolymères peuvent être préparés par copolymérisation en solution dans un solvant organique tel que : les alcools, les esters, les cétones ou les  
20 hydrocarbures.

Parmi ces solvants on peut, en particulier, citer : le méthanol, l'isopropanol, l'éthanol, l'acétate d'éthyle, l'éthyl méthyl cétone, le benzène, etc...

La copolymérisation peut également avoir lieu en suspension ou en émulsion dans un solvant inerte tel que l'eau.

25 La copolymérisation peut également avoir lieu en masse.

Ces polymérisations peuvent être effectuées en présence d'un catalyseur de polymérisation générateur de radicaux libres, tels que le peroxyde de benzoyle, le peroxyde de lauroyle, l'azo-bis-isobutyronitrile, l'eau oxygénée, les divers couples d'oxydoréduction tels que :  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{FeCl}_2$  etc...

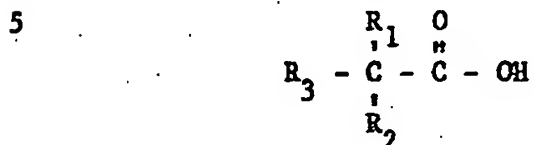
30 La concentration en catalyseur varie entre 0,2 et 10 % en poids par rapport aux monomères mis à réagir et en fonction du poids moléculaire des copolymères que l'on souhaite obtenir.

De tels polymères sont décrits dans les demandes de brevet luxembourgeoises n° 75 370 et n° 75 371, incorporées dans la description par référence.

35 8 - Les polymères hydrosolubles <sup>non réticulés</sup> d'acide acrylique ou méthacrylique, de l'acide crotonique et leurs copolymères avec un monomère non saturé monoéthylénique tels que l'éthylène, le vinylbenzène, l'acétate de vinyle, l'éther vinylméthylque et l'acrylamide et leurs sels hydrosolubles.

9 - Les terpolymères d'acétate de vinyle, d'acide crotonique et d'ester vinylique d'un acide monocarboxylique aliphatique saturé ramifié en position alpha, ayant au moins 5 atomes de carbone dans le radical carboxylique.

Ces esters ramifiés dérivent, en particulier, d'un acide de formule :



$R_1$  et  $R_2$  étant un radical alcoyle,  $R_3$  désignant H, un radical alcoyle, alcoyl-aryle, aralcoyle ou aryle.

10 De tels polymères sont décrits dans le brevet français 1 564 110 incorporé par référence dans la description.

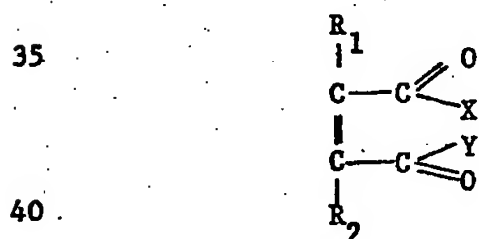
Parmi ceux-ci on peut citer le polymère vendu sous la dénomination 28-29-30 par la Société National Starch.

10 - Les tétrapolymères du type de ceux décrits dans le brevet français 2 062 801, constitués d'environ 70 à 80 % de N-t-butylacrylamide ou de N-isopropylacrylamide d'environ 5 à 15 % d'acrylamide ou de méthacrylamide d'environ 5 à 15 % de N-vinyl pyrrolidone et d'environ 1 à 10 % d'acide acrylique ou méthacrylique en poids par rapport au poids total de la composition. Un polymère particulièrement préféré est celui vendu sous la dénomination Quadramer 5 par la Société American Cyanamid, qui est constitué de N-t-butylacrylamide-acrylamide-acide acrylique et N-vinylpyrrolidone.

11 - Les homopolymères d'acide acrylique réticulés à l'aide d'un agent polyfonctionnel tels que les produits vendus sous la dénomination CARBOPOL 934, 934 P, 940, 941, 960, 961 par la Société Goodrich Chemicals.

25 12 - Les copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique éventuellement en mélange avec des homopolymères du type susmentionné tels que les produits vendus sous la dénomination VERSICOL E ou K par la Société ALLIED COLLOID; ULTRAHOLD 8 proposé par la Société CIBA GEIGY et les copolymères de sel de sodium d'acide acrylique et d'acrylamide vendus sous la dénomination RETEN 421, 423 ou 425 par la Société HERCULES.

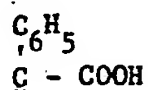
30 13 - Les polymères à motif éthylène  $\alpha$ - $\beta$  dicarboxylique éventuellement mono-estérifiés tels que les copolymères résultant de la copolymérisation d'un composé pouvant être copolymérisé et contenant un groupement  $>C=CH_2$  avec un composé de formule :



dans laquelle :

$R_1$  et  $R_2$  désignent indépendamment l'un de l'autre hydrogène, halogène, un groupement acide sulfonique, alcoyle, aryl, aralcoyle et X et Y désignent OH, O alcoyl, O aryle ou halogène ou bien X et Y désignent ensemble O.

- 5 A titre de composés de ce type on peut utiliser, par exemple, les acides éthylène  $\alpha$ - $\beta$  dicarboxyliques tels que l'acide maléique, fumarique, itaconique, citraconique, phénylmaléique, de formule :

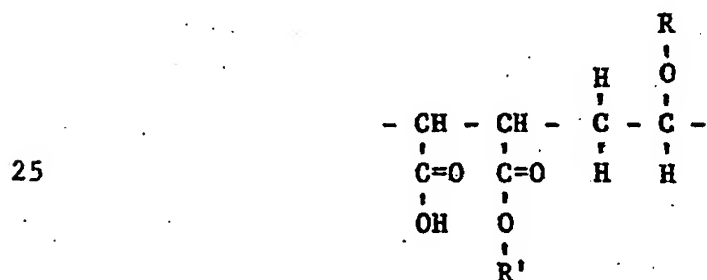


- 10 ainsi que les acides benzyl maléique, dibenzyl-maléique, éthylmaléique ou un anhydride de ces acides tel que l'anhydride maléique ainsi que d'autres dérivés tels que les esters ou les chlorures d'acide.

- A titre de composés pouvant être polymérisés et contenant un groupement  $\text{C} = \text{CH}_2$  on peut citer par exemple les esters vinyliques, les éthers vinyliques, 15 les halogénures vinyliques, les dérivés phénylvinyliques tels que le styrène, l'acide acrylique et ses esters et les esters d'acide cinnamique etc...

Ces polymères sont décrits dans le brevet des E.U.A. 2 047 398 incorporé dans la présente description par référence.

- 20 Ces copolymères peuvent être éventuellement estérifiés. Des composés particulièrement appréciés sont cités dans l'USP 2 723 248 et l'USP 2 102 113 incorporés dans la description par référence, de motif :



- 25 où R représente un groupe alkyl de 1 à 4 carbone comme par exemple méthyl, éthyl, propyl, isopropyl, butyl et isobutyl ;

- 30 R' représente un groupe alkyl de 1 à 8 carbone, par exemple méthyl, éthyl, propyl, butyl, isobutyl, pentyl, hexyl, heptyl, octyl, isooctyl, etc...

- D'autres polymères de ce type, utilisables selon l'invention, sont des copolymères d'anhydride maléique et d'une oléfine ayant 2 à 4 atomes de carbone, 35 estérifiés partiellement (50-70 %) par un alcool ayant 1 à 4 atomes de carbone, tels que décrits dans le brevet anglais 839 805 incorporé par référence dans la description.

Les copolymères résultant de la copolymérisation :

- a) d'un anhydride d'acide insaturé tel que l'anhydride maléique, citraconique,



itaconique.

- b) d'un ester allylique ou méthallylique tel que l'acétate, le propionate, le butyrate, l'hexanoate, l'octanoate, le dodécanoate, l'octodécanoate, le pivalate, le néo-heptanoate, le néo-octanoate, le néo-décanoate, l'éthyl-2 hexanoate, le tétraméthyl-2,2,4,4 valérate et l'isopropyl-2 diméthyl-2,3 butyrate d'allyle ou de méthallyle. Les fonctions anhydrides sont soit mono estérifiées à l'aide d'un alcool aliphatique tel que le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol et le n-butanol, soit amidifié à l'aide d'une amine aliphatique, cyclique ou hétéro-cyclique tel que la propylamine, l'isopropylamine, le butylamine, la dibutylamine, l'hexylamine, la dodécylamine, la morpholine, la pipéridine, la pyrrolidine et la N-méthylpipérazine, ainsi que les terpolymères résultant de la copolymérisation des monomères des paragraphes a) et b) ci-dessus avec <sup>un</sup> acrylamide ou méthacrylamide tel que la N-tertiobutyl acrylamide, la N-octyl acrylamide, le N-décyl acrylamide, le N-dodécyl acrylamide, le N-[(diméthyl-1,1) propyl-1] acrylamide, le N-[(diméthyl-1,1) butyl-1] acrylamide, le N-[(diméthyl-1,1) pentyl-1] acrylamide ainsi que les méthacrylamides correspondantes, les fonctions anhydrides étant estérifiées ou amidifiées comme indiqué ci-dessus. Le copolymère peut éventuellement encore être copolymérisé avec des  $\alpha$ -oléfines, telles que le propène-1, le butène-1, l'hexène-1, le dodécène-1, l'hexadécène-1 et l'octadécène-1 ; des éthers vinyliques tels que le méthyl vinyl éther, l'éthyl vinyl éther, le propyl vinyl éther, l'isopropyl vinyl éther, le butyl vinyl éther, l'hexyl vinyl éther, le dodécyl vinyl éther, l'hexadécyl vinyl éther et l'octadécyl vinyl éther ; des esters acryliques ou méthacryliques tels que les acrylates et méthacrylates de méthyle, d'éthyle, de propyle, d'isopropyle, de butyle, de tertibutyle, d'hexyle, d'octyle, de décyle, de dodécyle, d'octadécyle, de N,N-diméthylamino-2-éthyle, de dihydroxy-2,3 propyle et de  $\omega$ -méthyl ou éthyl polyéthylène glycol, et éventuellement l'acide acrylique ou méthacrylique ou la N-vinylpyrrolidone pour les terpolymères. De tels polymères sont décrits dans les demandes de brevet françaises 76 13 929, 76 20 917 incorporées par référence.

- On peut également citer les polymères dérivés des acides ou anhydrides maléique, itaconique susmentionnés et leurs copolymères avec un monomère non saturé monoéthylénique tel que l'éthylène, le vinylbenzène, l'acétate de vinyle, l'éther vinylméthylque, l'acrylamide éventuellement hydrolysés.

- Parmi ces polymères ceux plus particulièrement préférés sont les produits vendus sous les dénominations Gantrez AN 119, 139, 149, 169 qui sont des copolymères d'anhydride maléique - méthyl vinyl éther (1 : 1) et Gantrez ES 225, 335, 425, 435 qui sont respectivement les monoéthyl ester, monoisopropylester et monobutyl ester de poly (méthyl-vinyléther-acide maléique) vendus par la Société General Anilin ; EMA 1325 vendu par la Société MONSANTO, qui est le n-butyl (poly)éthylène maléate.

D'autres polymères anioniques utilisables selon l'invention sont :

14 - Les polyacrylamides comportant des groupements carboxylate tel que le produit vendu sous la dénomination Cyanamer A 370, par la Société American Cyanamid.

5 15 - Les copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique sous forme de leur sel alcalin tel que de sodium et d'alcool vinylique comme le produit vendu sous la dénomination Hydagen F par la Société Henkel.

16 - Les copolymères d'acétate de vinyle/acide crotonique avec des esters acrylique ou méthacrylique ou un éther alcoyl vinylique tel que décrit dans le  
10 brevet français 1 472 926.

17 - Les copolymères d'acétate de vinyle/acide crotonique et d'au moins un autre monomère choisi parmi les esters vinylique, allylique et méthallylique à longue chaîne carbonée tels que décrits dans le brevet français 1 517 743.

18 - Les copolymères constitués de 40 à 90 % de vinyl pyrrolidone, de 40  
15 à 50 % d'un monomère d'un ester vinylique et 20 à 30 % d'un acide carboxylique insaturé tels que décrits dans le brevet français 2 042 522.

19 - Les polymères colorés à base d'anhydride maléique tels que décrits notamment dans les brevets français 1 498 464 et 1 517 862.

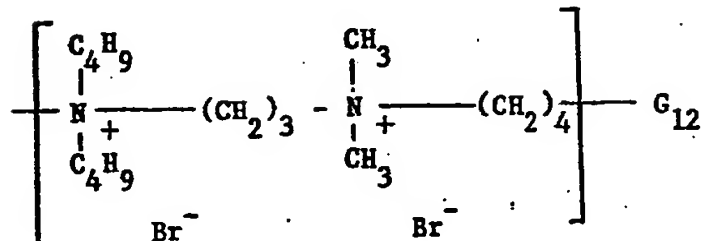
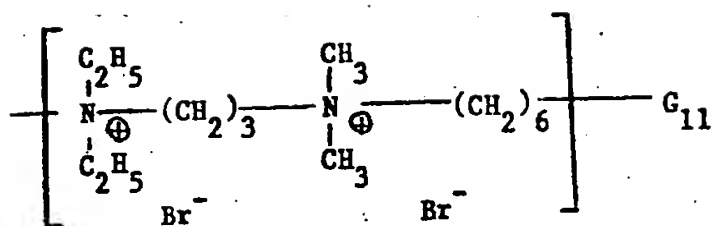
Parmi les polymères anioniques dérivés d'acide carboxylique ceux préférés  
20 sont, d'une part, les dérivés d'acide crotonique et, en particulier, les polymères comportant au moins un monomère différent de l'acétate de vinyle et les polymères greffés et éventuellement réticulés et, d'autre part, les dérivés d'acide acrylique ou méthacrylique.

Une autre classe de polymères anioniques donnant des résultats particulière-  
25 ment avantageux est constituée par les polymères définis au paragraphe 13.

Selon une variante de l'invention, il est possible dans certains cas de fixer le polymère anionique sur les cheveux en formant tout d'abord un complexe avec le polymère cationique. Il est, de ce fait, possible d'utiliser des complexes soit formés au moment du mélange soit des complexes préparés au préalable éventuel-  
30 lement vendus sous cette forme.

A titre d'exemple on peut citer les complexes également dénommés polysels, résultant de la complexation de l'un des polymères cationiques avec l'un quelconque des polymères anioniques susdéfinis. Des complexes préférés sont ceux résultant de la complexation dans des proportions stoechiométriques d'un polymère  
35 fortement cationique tels que les cyclopolymères définis dans le paragraphe 2 ou les polymères quaternaires du paragraphe 5 et d'un polymère anionique du type susdéfini.

Des complexes particulièrement préférés sont ceux résultant de la complexation des polymères cationiques de motifs  $G_1, G_2, G_3, G_4, G_5, G_6, G_7, G_8,$   
40  $G_9, G_{10}$  ou bien de motif :



avec des polymères anioniques tels que les sels d'acides polystyrène sulfonique tels que les produits vendus sous la dénomination Flexan susdéfinis, les polymères dérivés d'acide crotonique tels que le terpolymère d'acide crotonique/acétate de vinyle et polyéthylène glycol défini dans le paragraphe 2, les terpolymères d'acétate de vinyle, d'acide crotonique et d'ester vinylique définis dans le paragraphe 8 tel que le polymère dénommé 28 - 29 - 30, le sel de sodium de la carboxyméthylcellulose.

D'autres complexes polysels utilisables selon l'invention sont ceux décrits dans les brevets français 2 251 843, 2 198 976.

Les complexes préparés d'avance sont utilisés dans les buts de l'invention par mise en solution à l'aide d'un agent tensio actif tels que ceux cités plus loin.

La présente invention a également pour objet la combinaison de polymères cationiques et de polymères anioniques avec un polymère<sup>non</sup> ionique ou amphotère.

Parmi les polymères amphotères on peut citer, plus particulièrement, les polymères résultant de l'alcoylation des polyamino amides réticulés définis dans les paragraphes 8 et 9 de la description des polymères cationiques, l'agent d'alcoylation pouvant être l'acide acrylique, l'acide chloracétique, une alcane sultone telle que la propane sultone ou la butane sultone. A titre d'exemple, on peut mentionner le polymère K IX résultant de l'alcoylation au chloracétate de soude du polymère K Ia, K X résultant de l'alcoylation à la propane sultone du polymère K Ia.

Les compositions selon la présente invention sont préparées suivant les procédés habituellement utilisés dans ce domaine, en vue d'obtenir un mélange comprenant au moins un polymère cationique et au moins un polymère anionique en milieu aqueux.

On peut procéder, notamment avant mélange, à la neutralisation des polymères difficilement solubles en milieu aqueux tels quels, en vue d'obtenir l'association selon la présente invention.

Comme mentionné ci-dessus, il sera nécessaire dans certains cas, lorsque l'association selon la présente invention conduit à un précipité, de rajouter un agent de solubilisation choisi de préférence parmi les agents tensio-actifs et les solvants cosmétiquement acceptables.

La présente demande a donc également pour objet, selon une variante de la présente invention, une composition cosmétique essentiellement caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un polymère cationique, au moins un polymère anionique tels que définis ci-dessus, et au moins un agent de solubilisation.

Les agents de solubilisation utilisés selon la présente invention peuvent être des tensio-actifs anioniques, cationiques, non ioniques ou amphotères utilisés seuls ou en mélange.

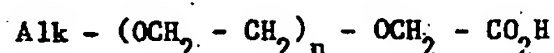
Parmi les tensio-actifs anioniques, on peut citer en particulier les composés suivants, ainsi que leur mélange : les sels alcalins, les sels de magnésium, les sels d'ammonium, les sels d'amine ou les sels d'aminoalcool des composés suivants :

- les alcoysulfates, alcoyléther sulfates dont le radical alcoyle est une chaîne linéaire comportant 12 à 18 atomes de carbone, les alcoylamides sulfates et éthersulfates comportant des chaînes linéaires ayant 12 à 18 atomes de carbone, les alcoylarylpolyéthersulfates, les monoglycérides sulfates,
- les alcoylsulfonates dont le radical alcoyle est une chaîne linéaire comportant 12 à 18 atomes de carbone,
- les alcoylarylsulfonates, les  $\alpha$ -oléfines sulfonates comportant des chaînes linéaires ayant 12 à 18 atomes de carbone,
- les n alcane sulfonate secondaires, <sup>les</sup> mono ou di alcoylsulfosuccinates, les alcoyléthersulfosuccinates, les alcoylamide sulfo succinates dont le radical alcoyle est constitué par une chaîne linéaire ayant de préférence 12 à 18 atomes de carbone,
- les alcoylsulfosuccinamates dont le radical alcoyle a une chaîne linéaire comportant 12 à 18 atomes de carbone,
- les alcoylsulfoacétates dont le radical alcoyle comporte une chaîne linéaire ayant 12 à 18 atomes de carbone,
- les alcoylpolyglycérol carboxylates,
- les alcoylphosphates, les alcoylétherphosphates dont le radical al-

coyle a une chaîne de 12 à 18 atomes de carbone,

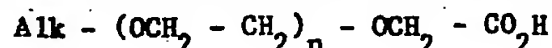
- les alcoylsarcosinates ; les alcoylpolypeptidates, les alcoylamidopolypeptidates, les alcoyliséthionates, les alcoyltaurates dont le radical alcoyle a une chaîne de 12 à 18 atomes de carbone,

- les acides gras tels que l'acide oléique, ricinoléique, palmitique, stéarique, caprique, laurique, myristique, arachique, béhémique, isostéarique, acide lauroyl kératinique, les acides d'huile de coprah ou d'huile de coprah hydrogéné, des acides carboxyliques d'éthers polyglycoliques répondant à la formule :



où le substituant Alk correspond à une chaîne linéaire ayant de 12 à 18 atomes de carbone et où n est un nombre entier compris entre 5 et 15, ces composés se présentant sous forme d'acide libre, de leurs sels ci-dessus cités.

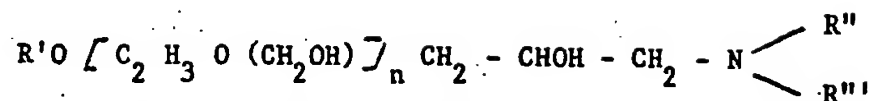
- Les tensio-actifs plus particulièrement préférés sont le lauryl sulfate de sodium, lauryl sulfate d'ammonium, cétyl stéaryl sulfate de sodium, le cétyl stéaryl sulfate de triéthanolamine, le laurylsulfate de monoéthanolamine, le laurylsulfate de triéthanolamine, le lauryléther sulfate de sodium oxyéthyléné (à 2,2 moles d'oxyde d'éthylène par exemple) et le lauryléther sulfate de monoéthanolamine oxyéthyléné (à 2,4 moles d'oxyde d'éthylène par exemple), l'acide trideceth 7 carboxylique ou son sel de sodium et le composé de formule :



où Alk signifie un mélange de radicaux laurique et myristique et n est égal à 10, le sel de triéthanolamide de l'acide lauroyl kératinique, le sulfosuccinate de sodium de la monoéthanolamine laurique, l'oxyéthylamide d'acide gras de coprah sulfaté, le lauroyl sarcosinate de sodium, l'hémisulfosuccinate de sodium de l'alcool laurique oxyéthyléné, le sel de sodium de sulfonate d'oléfine, le sel de triéthanolamine du produit de condensation d'acides de coprah et d'hydrolysats de protéines animales, l'alcool en  $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{14}$  oxyéthyléné à 10 moles d'oxyde d'éthylène carboxyméthylé et les n-alcanes sulfonates.

Parmi les tensio-actifs cationiques qui peuvent être utilisés seuls ou en mélange, on peut citer en particulier, des sels d'amines grasses tels que des acétates d'alcoylamines, des sels d'ammonium quaternaires tels que des chlorures ou des bromures d'alcoyldiméthylbenzylammonium, d'alcoyltriméthylammonium, d'alcoyldiméthylhydroxyéthylammonium, de diméthyl-distéaryl ammonium, de diméthyl-dilauryl ammonium, le chlorure d'acétyl diméthyl dodécyl ammonium, des méthosulfates d'alcoylamido éthyltriméthyl ammonium, les lactates de N,N diméthylamino (ou N,N-diéthylamino) polyoxyéthyl carboxylates à 4 moles d'oxyde d'éthylène, des sels d'alcoylpyridinium tels que le chlorure de 1-(2-hydroxyéthyl) carbamoyl méthylpyridinium, le chlorure de N [lauryl, colamino formylméthyl] pyridinium, des dérivés d'imidazoline, tels que les alcoylimidazolines, les composés cationiques

répondant à la formule :



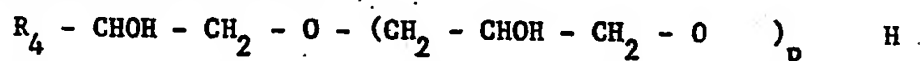
R' désignant un radical alcoyle linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ou un radical alcoyl aryle à chaîne alcoyle linéaire ou ramifié comportant de 8 à 22 atomes de carbone, R'' et R''' désignent des radicaux hydroxyalcoyles inférieurs séparés ou des radicaux alcoylènes réunis entre eux pour former un hétérocycle ; n est un nombre compris entre 0,5 et 10.

Parmi les composés préférés répondant à la formule ci-dessus, on peut citer ceux pour lesquels :

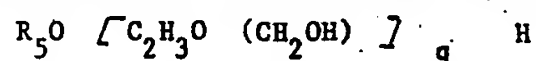
- a) R' = C<sub>12</sub> H<sub>25</sub>, n = 1 ; R'' = R''' = β - hydroxyéthyl  
 b) R' = C<sub>12</sub> H<sub>25</sub>, n = 1 ; R'' = R''' = 2 - hydroxy propyl.

Les radicaux alcoyles dans ces composés, ont de préférence entre 1 et 22 atomes de carbone. On peut également citer des composés à caractère cationique tels que des oxydes d'amines comme les oxydes d'alcoyldiméthylamine, les oxydes d'alcoylaminoéthyl diméthylamine.

Parmi les tensio-actifs non ioniques qui peuvent éventuellement être utilisés en mélange avec les tensio-actifs anioniques susmentionnés, on peut citer les produits de condensation d'un monoalcool, d'un α-diol, d'un alcoyl-phénol, d'un amide ou d'un diglycolamide avec le glycidol tel que par exemple les composés répondant à la formule :

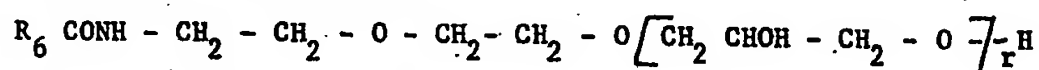


dans laquelle R<sub>4</sub> désigne un radical aliphatique, cycloaliphatique ou arylaliphatique ayant de préférence entre 7 et 21 atomes de carbone et leurs mélanges, les chaînes aliphatiques pouvant comporter des groupements éther, thioéther ou hydroxyméthylène et où p est compris entre 1 et 10 inclus ; tel que décrit dans le brevet français 2 091 516 ; des composés répondant à la formule :



dans laquelle R<sub>5</sub> désigne un radical alcoyle, alcényle ou alcoylaryle et q est une valeur statistique comprise entre 1 et 10 inclus ;

Des composés répondant à la formule :

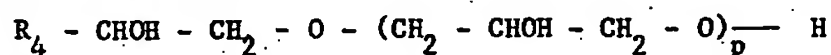


dans laquelle R<sub>6</sub> désigne un radical ou un mélange de radicaux aliphatiques linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés pouvant comporter éventuellement un ou plusieurs groupements hydroxyle, ayant de 8 à 30 atomes de carbone, d'origine naturelle ou synthétique, r représente un nombre entier ou décimal de 1 à 5 et désigne le degré de condensation moyen.

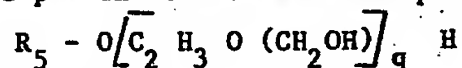
D'autres composés entrant dans cette classe sont des alcools, alcoyl-

phénols, des acides gras polyéthoxylés ou polyglycérolés à chaîne grasse linéaire ou ramifiée, comportant 8 à 18 atomes de carbone et contenant le plus souvent 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène. On peut également citer des copolymères d'oxyde d'éthylène et de propylène, des condensats d'oxydes d'éthylène et de propylène sur des alcools gras, des amides gras polyéthoxylés, des amines grasses polyéthoxylées, des éthanolamides, des esters d'acides gras de glycol, des esters d'acides gras du sorbitol, des esters d'acides gras du saccharose.

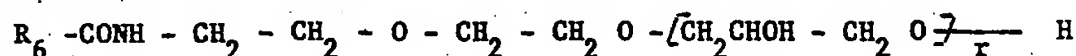
Parmi ces tensio-actifs non ioniques ceux plus particulièrement préférés répondent à la formule :



où  $R_4$  désigne un mélange de radicaux alcoyle ayant entre 9 et 12 atomes de carbone et  $p$  a une valeur statistique de 3,5 ;



où  $R$  désigne  $\text{C}_{12} \text{H}_{25}$  et  $q$  a une valeur statistique de 4 à 5 ;



où  $R_6$  désigne un mélange de radicaux dérivés des acides laurique, myristique, oléique et de coprah et  $r$  a une valeur statistique de 3 à 4.

Des alcools gras oxyéthylénés ou polyglycérolés préférés sont l'alcool oléique polyoxyéthyléné à 10 moles d'oxyde d'éthylène, l'alcool laurique oxyéthyléné à 12 moles d'oxyde d'éthylène, l'alcool cétylique oxyéthyléné de 6 à 10 moles d'oxyde d'éthylène, l'alcool cétyl stéarylique oxyéthyléné de 3 à 10 moles d'oxyde d'éthylène, l'alcool stéarylique à 2-10-15 ou 20 moles d'oxyde d'éthylène, le nonylphénol oxyéthyléné à 9 moles d'oxyde d'éthylène, l'octylphénol oxyéthyléné à 5,5 moles d'oxyde d'éthylène, l'alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol et les alcools gras synthétiques en  $\text{C}_9\text{-C}_{15}$  polyoxyéthylénés de 3 à 12 moles d'oxyde d'éthylène, le stéarate de polyoxyéthylène à 50 moles d'oxyde d'éthylène, le monolaurate de sorbitan polyoxyéthyléné à 20 moles d'oxyde d'éthylène, le polycondensat d'oxyde d'éthylène et de propylène glycol.

Parmi les tensio-actifs amphotères qui peuvent être utilisés, on peut citer plus particulièrement des alcoylamino mono- et dipropionate, des bétaines telles que les N-alcoylbétaines, les N-alcoylsulfobétaines, les N-alcoylamido-bétaines, des cycloimidiniums comme les alcoylimidazolines, les dérivés de l'asparagine tels que les N,N-dialcoylaminoalcoyl N-2-alcoyl (gras) asparagine. Le groupement alcoyle dans ces tensio-actifs désigne de préférence un groupement ayant entre 1 et 22 atomes de carbone.

D'autres agents de solubilisation utilisés dans les buts de la présente invention sont des solvants cosmétiquement acceptables tels que des monoalcools, des polyalcools, des éthers de glycol, des esters de glycols, des esters d'acides gras et le chlorure de méthylène, utilisés seuls ou en mélange.

Parmi les monoalcools, on peut citer les alcanols inférieurs ayant entre 1 et 4 atomes de carbone tels que l'éthanol, le n-propanol, l'isopropanol, le n-butanol, le butanol-2, le tertibutanol ; l'alcool n-amylique ; l'alcool iso-amylique, l'alcool hexadécylique ; le 1-octyldécanol-1 ; le 1-octyldodécanol 1 ;  
5 le 2-dodécylcétylalcool : l'alcool oléique ; l'alcool benzylique, le cyclohexanol, le méthylcyclohexanol, l'alcool furfurylique, l'alcool phényléthylique.

Parmi les polyalcools, on peut citer les alcoylènes glycols tels que l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol, le propylèneglycol, le dipropylèneglycol, le polypropylèneglycol, le butylèneglycol, l'hexylèneglycol ; l'alcool  
10 ricinoléique ; la glycérine.

Parmi les éthers de glycols, ceux plus particulièrement préférés sont les mono-, di- et triéthylèneglycolmonoalcoyléther comme par exemple l'éthylèneglycol monométhyléther, l'éthylèneglycolmonoéthyléther, l'éthylèneglycolmonobutyléther, le diéthylèneglycolmonométhyléther, le diéthylèneglycol-  
15 monoéthyléther ; les mono, di et tripropylèneglycolmonoalcoyléthers comme le propylèneglycolmonométhyléther ; les butylèneglycolmonoalcoyléthers ; les polyéthylèneglycolmonoalcoyléthers.

Parmi les esters, ceux plus particulièrement utilisables dans les buts de l'invention sont : l'acétate de monométhyléther de l'éthylène glycol, l'acétate de monoéthyléther de l'éthylèneglycol, les esters d'acides gras  
20 et d'alcools inférieurs comme le myristate ou palmitate d'isopropyle.

Il va de soi que les agents tensio-actifs susnommés peuvent non seulement être utilisés en tant qu'agents solubilisants empêchant la formation d'un précipité résultant de l'interaction du polymère cationique et du polymère  
25 anionique au sein du véhiculé aqueux, mais également pour mettre à profit soit simultanément, soit indépendamment de l'effet susmentionné, leurs propriétés moussante, mouillante, détergente, dispersante ou émulsionnante.

Les polymères cationiques seuls ou en combinaison avec d'autres polymères de ce type sont présents à raison de 0,01 à 10 % et de préférence de  
30 0,05 à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Les polymères anioniques seuls ou en combinaison avec d'autres polymères de ce type sont présents à raison de 0,01 à 10 % et de préférence de 0,02 à 5 % par rapport au poids total de la composition.

Le rapport en poids entre polymère cationique à polymère anionique  
35 varie généralement entre 0,1 et 60, avantageusement entre 0,4 et 50 environ et de préférence entre 0,4 et 20.

Lorsque la composition renferme également un agent de solubilisation choisi parmi les tensio-actifs ou les solvants cosmétiquement acceptables, cet agent pouvant être un seul agent du type mentionné ci-dessus ou un mélange de  
40 deux ou plus d'agents du type susdéfini, est présent à raison de 0,1 à 70 % et



de préférence de 0,5 à 50 % du poids total de la composition.

Le rapport agent de solubilisation sur polymères cationique et anionique varie, de préférence, entre 0,5 et 200 environ et plus particulièrement entre 0,5 et 50 environ.

5 Les compositions selon la présente invention peuvent être utilisées telles quelles en vue du traitement des cheveux ou de la peau, ou peuvent servir "de base ou de support" entrant dans des formulations cosmétiques comportant également une proportion adéquate de produit actif et destinées à être appliquées sur la peau, les cheveux, <sup>ou les ongles</sup>, en vue de les protéger contre les agressions des agents atmosphériques, des rayons actiniques, ainsi que pour favoriser l'action de tout  
10 autre produit actif destiné à la peau, aux cheveux ou aux ongles.

Les compositions selon la présente invention peuvent se présenter sous forme de solutions aqueuse ou hydroalcoolique, de crème, de lait, de gel, de dispersion ou d'émulsion.

15 Elles peuvent contenir en plus du ou des polymères cationiques et du ou des polymères anioniques, des adjuvants habituellement utilisés en cosmétique tels que des parfums, des colorants pouvant avoir pour fonction de colorer soit la composition elle-même, soit les cheveux, soit la peau, des agents conservateurs, des agents séquestrants, des agents épaississants, des agents émulsifiants,  
20 des agents adoucissants, des synergistes, des agents de surface anioniques, cationiques, non ioniques ou amphotères, des polymères non ioniques ou amphotères, des stabilisateurs de mousse, suivant l'application envisagée.

Lorsque les compositions cosmétiques telles que définies ci-dessus sont utilisées pour le traitement des cheveux, elles peuvent plus particulière-  
25 ment se présenter sous forme de crèmes de traitement pouvant être appliquées après ou avant coloration ou décoloration, avant ou après un shampooing, avant ou après une permanente et peuvent également adopter la forme de produits de coloration, de shampooings, de lotions à rincer, à appliquer avant ou après shampooing, avant ou après coloration ou décoloration, avant ou après permanente, de lotions  
30 de mise en plis, de lotions pour le brushing, de lotions restructurantes.

Quand les compositions selon la présente invention constituent des crèmes de traitement ou des laits à appliquer avant ou après coloration, décoloration avant ou après shampooing, avant ou après permanente, elles sont formulées essentiellement à base de savons ou d'alcools gras, en présence d'émulsifiants,  
35 ou à base d'alcools gras polyéthoxylés ou polyglycérolés.

Les savons peuvent être constitués à partir d'acides gras naturels ou synthétiques ayant de 12 à 22 atomes de carbone, tels que l'acide laurique, l'acide myristique, l'acide palmitique, l'acide oléique, l'acide ricinoléique, l'acide stéarique et l'acide isostéarique, l'acide arachique, l'acide béhenique, à  
40 des concentrations comprises de préférence entre 10 et 30 % et des agents alcali-

nisants tels que l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium, l'ammoniaque, la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine seuls ou en mélange.

Les alcools gras utilisables dans les crèmes sont des alcools naturels ou synthétiques ayant entre 12 et 18 atomes de carbone. Parmi ces alcools gras, on peut citer, en particulier, les alcools dérivés des acides gras de coprah, l'alcool tétradécylrique, l'alcool cétylique, l'alcool stéarylique, l'alcool isostéarylique, l'alcool hydroxy-stéarylique à des concentrations comprises entre 0,5 et 25 %.

Les émulsifiants utilisables dans les compositions selon la présente invention peuvent être les tensioactifs anioniques et non ioniques susmentionnés. Les émulsifiants non ioniques sont présents à raison de 0,5 à 25 % en poids, et l'on utilise de préférence les alcools gras oxyéthylénés ou polyoxyéthylénés susdéfinis.

Les émulsifiants anioniques sont présents à des concentrations comprises entre 0,5 et 15 % en poids. On utilise de préférence les sulfates d'alcoyle oxyéthylénés ou non susdéfinis.

Les alcools gras polyéthoxylés ou polyglycérolés sont constitués d'alcools gras à chaîne grasse linéaire ou ramifiée comportant 8 à 18 atomes de carbone et contenant le plus souvent 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène, de préférence 2 à 10 ou 1 à 10 moles de glycérol et de préférence 1 à 6.

Les alcools gras polyglycérolés préférés sont l'alcool stéarylique ou l'alcool cétylique polyglycérolé à 2 moles de glycérol.

Les alcools gras polyéthoxylés ou polyglycérolés sont présents à des concentrations comprises entre 0,5 et 25 %.

Ces crèmes peuvent contenir, outre les polymères, des adjuvants habituellement utilisés dans de telles compositions tels que des amides gras et des alcools gras lorsqu'elles sont constituées à base de savons.

Parmi les amides gras, on utilise de préférence des mono- ou diéthanolamides des acides dérivés du coprah, de l'acide laurique, de l'acide oléique ou de l'acide stéarique, à des concentrations comprises entre 0 et 10 % en poids et de préférence de 1 à 4 %.

Le pH de ces crèmes et laits est compris entre 3 et 9 et de préférence entre 5 et 9.

Lorsque les compositions selon la présente invention constituent des crèmes de coloration, elles contiennent en plus du ou des polymère(s) cationique(s) et du ou des polymère(s) anioniques, différents ingrédients permettant leur présentation sous forme de crèmes ci-dessus définies, auxquelles on ajoute un agent alcalinisant et des colorants, et les adjuvants habituellement utilisés tels que les antioxydants, les séquestrants etc...

Le pH de ces compositions est, en général, compris entre 9 et 11 et il peut être réglé par addition d'un agent alcalinisant approprié dans le support de teinture tel que par addition d'ammoniaque, d'alkylamines, d'alcanolamines comme les mono, di ou triéthanolamines, triisopropylamine ou leurs mélanges, 5 d'alkylalcanolamines, d'aminométhylpropanol, d'aminométhyl propane diol, d'hydroxyde de sodium ou de potassium, de carbonates d'ammonium, de sodium ou de potassium, etc.... Tous ces composés sont utilisés seuls ou en mélange.

Les colorants appartiennent à la classe des colorants d'oxydation auxquels peuvent être ajoutés des colorants directs tels que des colorants 10 azoïques, anthraquinoniques, des dérivés nitrés de la série benzénique, des indamines, des indoanilines, des indophénols et/ou d'autres colorants d'oxydation tels que des leucodérivés de ces composés.

Les colorants d'oxydation sont des composés aromatiques du type diamines, aminophénols ou phénols. Ces composés ne sont pas généralement des 15 colorants en eux-mêmes, mais sont transformés en colorants par condensation en présence d'un milieu oxydant constitué généralement d'eau oxygénée. Parmi ces colorants d'oxydation, on distingue, d'une part, les bases qui sont des dérivés dits para ou ortho choisis parmi les diamines, les aminophénols et d'autre part, des composés appelés modificateurs ou coupleurs qui sont des 20 dérivés dits méta choisis parmi les méta diamines, les m-aminophénols, les m-diphénols, les phénols.

Les bases d'oxydation plus particulièrement utilisées, sont des p-phénylènediamines, éventuellement substituées sur l'atome d'azote ou sur le noyau aromatique par des groupements tels que des groupements alcoyle ayant de 25 préférence 1 à 4 atomes de carbone, hydroxylcoyle ayant de préférence 1 à 4 atomes de carbone, halogène, alcoxy ayant de préférence 2 à 4 atomes de carbone. Parmi ces composés, on peut plus particulièrement mentionner la p-phénylène-diamine, la p-tolylènediamine, la chloro p-phénylènediamine, p-amino diphenyl-amine, l'o-phénylènediamine, l'o-tolylènediamine, le 2,5-diamino anisole, l'o- 30 aminophénol et le p-aminophénol, le 1-amino 4-(2-méthoxy, éthyl) amino benzène.

Les coupleurs plus particulièrement utilisés sont notamment la m-phénylènediamine, la m-tolylènediamine, le 2,4-diaminoanisole, le m-aminophénol, le pyrocatechol, le résorcinol, l'hydroquinone, l' $\alpha$ -naphthol, le 1,5-dihydroxy naphthalène, la 2,6-diamino pyridine, le 1-(2-hydroxy, éthoxy) 2,4-diamino benzène.

35 Lorsque les compositions selon la présente invention constituent des shampooings, elles contiennent en plus du ou des polymère(s) cationique(s) et du ou des polymère(s) anionique(s), au moins un tensio-actif anionique, cationique, non ionique ou amphotère, tel que plus particulièrement ceux définis ci-dessus ou leurs mélanges.

Dans ces shampoings, la concentration en détergent ou tensio-actifs est généralement comprise entre 3 et 50 % en poids par rapport au poids total de la composition et de préférence de 3 à 20 % ; le pH est généralement compris entre 3 et 10.

Des shampoings plus particulièrement préférés ont un pH compris entre 5 et 9.

Les compositions selon l'invention peuvent se présenter également sous forme de lotions qui peuvent être des lotions coiffantes ou des lotions de mise en forme dites également lotions pour brushing, des lotions non rincées de renforcement de mise en plis, des lotions rincées dites également rinses, etc...

On entend par lotions de mise en forme ou lotions pour brushing, des lotions appliquées après le shampoing et qui favorisent la mise en forme de la chevelure, cette mise en forme étant effectuée sur cheveux mouillés à l'aide d'une brosse, en même temps que l'on sèche les cheveux à l'aide d'un séchoir à main.

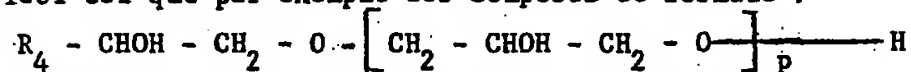
On entend par lotions non rincées de renforcement de mise en plis, une lotion appliquée après un shampoing et avant mise en plis ; cette lotion qui n'est pas éliminée par rinçage, facilite la mise en plis ultérieure et améliore sa durée.

Ces lotions comprennent, généralement en solution aqueuse, alcoolique ou hydroalcoolique, au moins un polymère cationique et au moins un polymère anionique tels que définis ci-dessus. Elles peuvent contenir en outre des polymères non ioniques et amphotères, et des agents antimoussants.

Les lotions rincées sont des solutions que l'on applique avant ou après coloration, avant ou après décoloration, avant ou après permanente, avant ou après shampoing ou entre deux temps du shampoing pour obtenir un effet de conditionnement des cheveux et que l'on rince après un temps de pose.

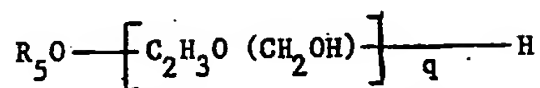
Ces compositions peuvent être des solutions aqueuses ou hydroalcooliques comprenant éventuellement des tensio-actifs, des émulsions ou des gels. Ces compositions peuvent également être pressurisées en aérosol.

Les tensio-actifs pouvant être utilisés <sup>dans les solutions</sup> sont essentiellement des tensio-actifs non ioniques ou cationiques du type de ceux décrits ci-dessus pour les compositions de shampoing et en particulier des produits de condensation d'un monoalcool, d'un  $\alpha$ -diol, d'un alcoylphénol, d'un amide ou d'un diglycolamide avec le glycidol tel que par exemple des composés de formule :

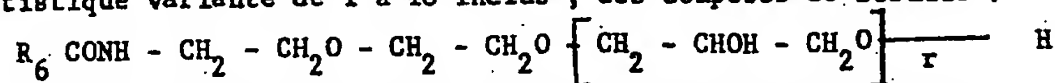


dans laquelle  $R_4$  désigne un radical aliphatique, cycloaliphatique ou arylaliphatique ayant 7 à 21 atomes de carbone et leurs mélanges, les chaînes aliphatiques pouvant comporter des groupements éthers, thioéthers et hydroxyméthylène et p

désigne une valeur statistique variant de 1 à 10 inclus ; des composés de formule :

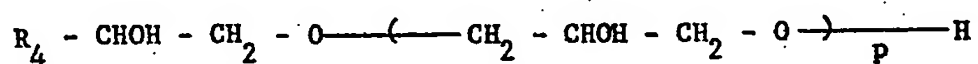


dans laquelle  $R_5$  désigne un radical alcoyle, alcényle ou alcoylaryle et  $q$  désigne une valeur statistique variante de 1 à 10 inclus ; des composés de formule :



dans laquelle  $R_6$  est un radical aliphatique pouvant comporter éventuellement un ou plusieurs groupements OH ayant de 8 à 30 atomes de carbone,  $r$  représente un nombre entier ou décimal compris entre 1 et 5.

10 Parmi ces compositions, celles plus particulièrement préférées dans les buts de l'invention, contiennent un agent tensio-actif non ionique de formule :



où  $R_4$  désigne un mélange de radicaux alcoyle ayant de 9 à 12 atomes de carbone et  $p$  a une valeur statistique de 3,5.

On peut utiliser également des alcools, des alcoylphénols, des acides gras polyéthoxylés ou polyglycérolés à chaîne grasse linéaire ayant entre 8 et 18 atomes de carbone et comportant le plus souvent 2 à 15 moles d'oxyde d'éthylène. La concentration en agents tensio-actifs peut varier entre 0 et 10 % et de préférence de 0,5 à 7 %.

On peut ajouter à ces compositions, des tensio-actifs anioniques ou amphotères.

Lorsque les compositions se présentent sous forme d'émulsion, elles peuvent être non ioniques ou anioniques. Les émulsions non ioniques sont constituées principalement d'un mélange d'huiles et/ou d'alcools gras et d'alcools gras polyéthoxylés tels que les alcools stéaryliques ou cétylstéaryliques polyéthoxylés. On peut ajouter à ces compositions, des cationiques tels que par exemple, ceux définis ci-dessus.

Les émulsions anioniques sont constituées à partir de savons. On peut ainsi citer l'émulsion constituée par du stéarate de glycérine autoémulsionnable vendue sous la dénomination IMWITOR 960 K par la société DYNAMIT NOBEL et les émulsions constituées par une combinaison du monostéarate de glycérine avec des esters d'acide citrique ou bien avec des alcools gras et des lipopeptides ou avec des stéarates alcalins, vendus respectivement sous les dénominations LAMEFORM ZEM, PLM et NSM par la société GRUNAU.

Quand les compositions se présentent sous forme de gels, elles contiennent des épaississants en présence ou non de solvants. Les épaississants utilisables peuvent être l'alginate de sodium ou la gomme arabique ou des dérivés

cellulosiques tels que la méthylcellulose, l'hydroxyméthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, l'hydroxypropylméthylcellulose. On peut ainsi également obtenir un épaississement des lotions par mélange de polyéthylèneglycol et de stéarate ou distéarate de polyéthylèneglycol ou par un

5 mélange d'esters phosphoriques et d'amides.

La concentration en épaississants peut varier de 0,5 à 30 % et de préférence de 0,5 à 15 % en poids. Le pH des lotions rincées, appelées également rinses, peut varier de 2 à 9,5.

Lorsque les compositions susnommées sont pressurisées en aérosol, on

10 peut utiliser à titre de gaz propulseurs, le gaz carbonique, l'azote, l'oxyde nitreux, les hydrocarbures volatils tels que le butane, l'isobutane, le propane ou de préférence des hydrocarbures chlorés ou fluorés (vendus sous le nom de Fréon par DU PONT DE NEMOURS) et appartenant en particulier à la classes des fluorochloro-

15 hydrocarbures tels que le dichlorodifluorométhane ou Fréon 12, le dichlorotétrafluoroéthane ou Fréon 114 et le trichloromonofluorométhane ou Fréon 11. Ces propulseurs peuvent être utilisés seuls ou en combinaison et on peut employer en particulier un mélange de Fréon 114-12 dans les proportions variant entre

40 : 60 à 80 : 20. A titre d'hydrocarbure chloré on peut citer le chlorure de méthylène.

20 Les compositions selon la présente invention peuvent enfin constituer des lotions restructurantes et contenir des produits renforçant la chaîne kératinique des cheveux. On utilise à cette fin, des produits appartenant à la classe des dérivés méthylolés et notamment du type de ceux décrits dans les brevets français 1 527 085, 1 519 979, déposés par la demanderesse.

25 L'association selon l'invention peut enfin être utilisée dans des compositions destinées à défriser ou onduler les cheveux, contenant en plus des polymères, des réducteurs tels que des sulfites, thioglycolates utilisés conjointement avec des compositions neutralisantes.

Les parfums utilisables dans ces compositions sont des parfums cosmé-

30 tiquement acceptables et ils sont présents dans des quantités variant de préférence entre 0,1 et 0,5 % en poids.

Les colorants destinés à conférer aux compositions, suivant l'invention, une coloration sont présents à raison de 0,001 à 0,5 % en poids.

Lorsque les compositions selon la présente invention sont préparées en

35 vue d'une application sur la peau, elles peuvent se présenter sous forme de lotions après rasage ou d'eau de toilette ou de mousses à raser.

Les lotions après rasage et eaux de toilette se présentent sous forme de solution hydroalcoolique contenant, de préférence, un alcanol inférieur comportant 1 à 4 atomes de carbone, tel que, de préférence, l'éthanol ou l'isopropanol

40 et comprenant les adjuvants habituellement utilisés tels que des agents adoucissants, des agents cicatrisants et des parfums.

Dans le cas des eaux de toilettes, les parfums sont présents dans des quantités supérieures à celles susmentionnées et peuvent aller jusqu'à environ 3 % en poids suivant la nature de celui-ci.

Lorsque la composition se présente sous forme de mousse à raser, elle contient, généralement, des savons additionnés, éventuellement, d'acides gras, stabilisateurs de mousse, d'adouçissants tels que la glycérine.

Elle peut être conditionnée dans un dispositif aérosol en présence de gaz propulseurs suivant des techniques bien connues.

Comme mentionné ci-dessus, les compositions susdéfinies peuvent également servir de support ou de base sous forme de solution aqueuse ou hydroalcoolique, de crème, de gel, de dispersion d'émulsion, pour des formulations cosmétiques de traitement de la peau.

Ces compositions peuvent également être utilisées dans le traitement des ongles, auquel cas l'association selon l'invention permet non seulement de fixer les polymères anioniques aux ongles mais surtout de les durcir et de les rendre plus brillants, ils sont utilisés en présence de solvants et d'autres ingrédients habituellement utilisés.

Ces compositions peuvent enfin être utilisées dans le traitement de matières kératiniques autres telles que la laine.

Les différents adjuvants pouvant être utilisés dans ces compositions sont bien connus dans l'état de la technique et peuvent être du type de ceux plus particulièrement décrits en relation avec les compositions de traitement des cheveux.

Les compositions selon l'invention peuvent être conditionnées et conservées de différentes façons comme indiqué ci-dessus.

Une réalisation avantageuse réside, toutefois, dans un conditionnement sous forme lyophilisée ce qui a pour avantage d'assurer une meilleure conservation des compositions selon l'invention.

Cette façon de procéder permet, en outre, de préparer l'association selon l'invention dans des conditions telles que de pH différentes de celles normalement utilisées pour un bon accrochage sur les matières kératiniques, ces conditions évitant une précipitation non désirée. Elle permet également de remédier à la dégradation par vieillissement (tel que jaunissement) de certaines associations.

Des résultats remarquables sont obtenus pour des compositions à rincer contenant un polymère cationique choisi parmi les polyamino amides éventuellement réticulés tels que définis dans les paragraphes 7, 8, 9, 10, 11 associés avec les différents polymères anioniques ; les associations plus particulièrement préférées étant celles avec les polymères <sup>motif</sup> à/anhydride maléique du paragraphe 13, à

motif d'acide crotonique greffés et éventuellement réticulés ou comportant plus d'un autre monomère différent de l'acétate de vinyle, à motif d'acide acrylique ou méthacrylique, les dérivés d'acide sulfonique.



Une autre mise en oeuvre préférée de l'invention réside dans la combinaison d'un polymère cationique choisi parmi les polyalkylène amines définies au paragraphe 12 avec l'un quelconque des polymères anioniques et, de préférence, ceux indiqués ci-dessus.

- 5 Des résultats particulièrement avantageux sont obtenus par combinaison des associations préférentielles définies ci-dessus avec des agents tensio actifs faiblement anioniques ou non ioniques ou le mélange des deux. Par tensio actifs faiblement anioniques on entend les dérivés carboxylés tels que les alcoyl-  
 10 polypeptidates, les sels de liposmino acides, les alcoylpolyglycerylcarboxylates, les acides carboxyliques d'éther polyglycolique. Les tensio actifs non ioniques plus particulièrement préférés sont les composés de formule :  $R_4 - \text{CHOH} \text{CH}_2 - \text{O} - (\text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{O})_p - \text{H}$  susdéfinis.

- Une réalisation avantageuse de l'invention est constituée par l'association d'un polymère cationique fortement substantif du type des cyclopolymères  
 15 définis au paragraphe 2 ou des polymères quaternaires du paragraphe 5 avec un polymère anionique quelconque et, de préférence, avec les polymères anioniques préférés indiqués ci-dessus.

- Une mise en oeuvre intéressante de cette réalisation est constituée par l'association aux polymères susdéfinis d'un agent tensio actif-anionique et, de  
 20 préférence, les sulfates, sulfonates, succinates, succinamates, acétates, phosphates sarcosinates susdéfinis.

- L'association selon l'invention permet également d'obtenir des résultats intéressants avec des polymères cationiques peu substantifs du type des polymères d'éther de cellulose du paragraphe 1, à motifs acide acrylique ou méthacryli-  
 25 que, décrits dans le brevet français 2 189 434, du paragraphe 3, les dérivés de la vinylpyrrolidone du paragraphe 6, du paragraphe 13 avec l'un quelconque des polymères anioniques et, de préférence, avec ceux comportant dans leur chaîne des motifs sulfoniques, acide crotonique, acide acrylique ou méthacrylique et dérivés d'anhydride maléique. Ces associations sont intéressantes, notamment pour  
 30 réduire l'électricité statique sur les cheveux.

- Les polymères cationiques du type de ceux décrits au paragraphe 4 comportant dans leurs chaînes un radical, à deux fonctions amine tel que pipérazinyl, permet d'obtenir des propriétés intéressantes de tenue du cheveux lorsqu'il est  
 35 utilisé en combinaison avec un polymère anionique du type de ceux plus particulièrement préférés susnommés, dans une composition destinée à être rincée.



Les polymères anioniques préférés dans la réalisation de l'invention sont ceux comportant un motif acrylique ou méthacrylique linéaire non réticulé, un motif anhydride maléique éventuellement monoestérifié ou hydrolysé ou un motif acide crotonique greffé et éventuellement réticulé ou comportant plus  
5 d'un monomère différent de l'acétate de vinyle, avec l'un quelconque des polymères cationiques susmentionnés. Les résultats sont particulièrement significatifs en ce qui concerne la douceur au toucher et le volume.

Parmi les compositions destinées à être rincées celles présentant un intérêt particulier et donnant des résultats surprenants sont les shampoings  
10 contenant obligatoirement, un agent tensio actif non ionique ou faiblement anionique ou leur mélange, ces agents tensio actifs étant présents dans les proportions indiquées ci-dessus.

Une autre réalisation intéressante est la présentation sous forme de compositions destinées à être rincées contenant, de préférence, un agent tensio  
15 actif non ionique ou faiblement anionique.

Lorsque le polymère anionique est utilisé dans des compositions qui ne sont pas destinées à être rincées, du type lotion de mise en forme, renforteur de mise en plis, après rasage, eau de toilette, composition de traitement des ongles, on obtient des résultats particulièrement surprenants pour les composi-  
20 tions contenant comme polymère anionique des polymères définis au paragraphe 13, les dérivés d'acide acrylique ou méthacrylique associés avec un polymère cationique quelconque et de préférence les polyamino amides réticulés, les polyalkylène amines, les cyclopolymères et polymères quaternisés de type ionène.

Des résultats intéressants sont également obtenus avec les copolymères  
25 d'acide crotonique comportant au moins un monomère différent de l'acétate de vinyle, ou les dérivés greffés et/ou réticulés, ou d'acide allyloxyacétique, vinylacétique, avec l'un quelconque des polymères cationiques et, de préférence, ceux cités ci-dessus.

D'autres associations intéressantes selon l'invention, sont celles con-  
30 sistant à utiliser, à titre de polymère anionique, un bipolymère acétate de vinyle/ acide crotonique avec des polymères cationiques choisis parmi les dérivés d'éthers de cellulose du paragraphe 1, les cyclopolymères du paragraphe 2, les homo ou copolymères du paragraphe 3, les dérivés de vinylpyrrolidone du paragraphe 6, les polyalkylènes amines du paragraphe 12, les polymères contenant dans leur chaîne  
35 des motifs vinylpyridines ou vinylpyridinium, les résines urée-formaldéhyde, les condensats de polyamine et d'épichlorhydrine, les homo ou copolymères de vinyl benzylammonium, les polyureylène quaternaires, les polymères colorants.

Les compositions selon l'invention destinées, notamment, au traitement des cheveux peuvent être appliquées selon une variante de l'invention suivant un procédé en deux temps.

Ce procédé est essentiellement caractérisé par le fait que l'on applique  
5 dans un premier temps une première composition contenant un polymère anionique et un polymère cationique du type susdéfini ajusté à un pH tel pour empêcher la précipitation de l'association du polymère anionique avec le polymère cationique et que dans un second temps et sans rinçage intermédiaire on applique une  
seconde composition ayant un pH tel que les deux polymères précipitent sur les  
10 cheveux, lorsque la seconde composition est appliquée sur les fibres.

Selon une réalisation préférentielle, la première composition a un pH compris entre 8 et 12 et la seconde composition a un pH choisi de façon telle que, après mélange avec la première composition sur les cheveux, ce pH soit inférieur à 8.

15 Cette variante du procédé selon l'invention permet, notamment, d'utiliser des associations de polymères cationique et anionique précipitant dans les conditions de pH donnant lieu à un dépôt maximum. Dans ce cas, il est possible d'appliquer ces associations à un pH différent évitant la précipitation et de provoquer celle-ci au niveau des cheveux en vue d'avoir un dépôt optimal  
20 de polymères anioniques qui est le but recherché par l'invention.

Les agents alcalinisants utilisables dans la première composition sont des bases organiques ou inorganiques du type susmentionné. Les agents acidifiants utilisables dans la seconde composition sont des acides organiques ou inorganiques tels que les acides chlorhydrique, citrique, lactique, tartrique, phosphorique,  
25 etc...

Il est également possible d'appliquer sur les cheveux la première composition à un pH acide et d'augmenter ensuite le pH au moyen d'une seconde composition contenant une base au niveau des cheveux pour entraîner la précipitation des polymères sur les cheveux.

30 Des résultats particulièrement intéressants sont obtenus avec les poly-amino amides réticulés du type décrit dans les paragraphes 7, 8, 9, 10, 11 comme polymères cationiques et les dérivés d'acide crotonique comme polymères anioniques, dans le premier cas, et avec les polyamino amides réticulés susdéfinis associés avec des dérivés d'anhydride maléique dans le second cas.

35 La fixation des polymères anioniques sur les matières kératiniques au moyen d'un polymère cationique selon l'invention peut être réalisée selon un procédé en deux temps consistant à appliquer de préférence sur les fibres kératiniques, une première composition contenant un polymère cationique du type susdéfini et puis après rinçage ou non une composition contenant un polymère

anionique, ce traitement étant suivi, de préférence, par un rinçage. On forme, dans ce cas, l'association polymère cationique - polymère anionique au niveau des fibres.

Ce procédé présente, notamment, certains avantages dans les procédés de lavage des cheveux. On peut ainsi appliquer, tout d'abord, une solution aqueuse d'un polymère cationique puis un shampooing contenant le polymère anionique. Des résultats notables ont été obtenus en utilisant dans la première composition un polyamino amide réticulé et dans la seconde composition un dérivé d'anhydride maléique, un dérivé d'acide polystyrène sulfonique susdéfini associé à des tensio-actifs anioniques ou non ioniques.

Selon une autre réalisation on peut appliquer deux shampooings de façon successive, le premier contenant le polymère cationique et le second contenant le polymère anionique. Des polymères cationiques donnant des résultats avantageux sont, de préférence, les polyamino amides réticulés du type de ceux définis dans les paragraphes 8, 9, 10, 11, les polymères quaternaires définis dans le paragraphe 5 et les cyclopolymères définis dans le paragraphe 2, avec des polymères anioniques choisis parmi les dérivés d'anhydride maléique et les terpolymères à base d'acide crotonique, les copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique tels que ceux définis dans les paragraphes 2, 8, 11 et 12.

D'autres associations donnant des résultats avantageux dans un procédé en deux temps sont celles consistant à utiliser dans une première composition un polymère cationique, dérivé d'acide acrylique ou méthacrylique du type de ceux définis au paragraphe 3 et comme polymère anionique des dérivés d'acide acrylique ou méthacrylique définis au paragraphe 11 et, en particulier, les polymères vendus sous les dénominations Reten ou Catrex ou bien celles consistant à utiliser dans la première composition comme polymère cationique, un dérivé d'éther de cellulose tel que défini dans le paragraphe 1, les polymères définis au paragraphe 4, les polyéthylènes amines du type de celles citées au paragraphe 12 ou des polymères contenant dans leur chaîne des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium définis dans le paragraphe 13 avec les polymères anioniques mentionnés ci-dessus.

Cette application donne de bons résultats en utilisant dans les compositions des tensio-actifs anionique ou non ionique.

Il est possible, selon une réalisation avantageuse de ce procédé, de faire varier le pH des différentes compositions en vue de se trouver dans les meilleures conditions de dépôts de chaque polymère et provoquer l'accrochage du polymère anionique sur les fibres au moyen du polymère cationique.

Une autre réalisation de l'invention réside dans l'application dans un premier temps, d'une composition contenant un polymère cationique et un réducteur et dans un second temps l'application d'une composition neutralisante contenant

un polymère anionique en vue de défriser ou onduler les cheveux.

La présente invention peut enfin se définir comme un procédé de fixation de polymères anioniques sur une matière kératinique, caractérisée par le fait que l'on provoque la fixation de polymère anionique en l'associant à un polymère  
5 cationique.

Cette fixation étant remarquable dans les procédés comportant une étape de rinçage après le traitement par les polymères.

Une variante particulièrement intéressante de l'invention réside donc dans l'utilisation des compositions selon l'invention dans un procédé de traite-  
10 ment des fibres kératiniques telles que les cheveux consistant à appliquer cette composition puis à procéder à un rinçage.

Lorsque la composition se présente sous forme lyophilisée, le procédé selon l'invention consiste à introduire, tout juste avant l'emploi, le lyophilisat dans le support cosmétique pouvant contenir les différents adjuvants  
15 susmentionnés et à appliquer la composition ainsi préparée sur la matière kératinique. Cette façon de procéder présente, notamment, un intérêt lorsque les polymères ont tendance à jaunir en conservation, en solution, et que l'on souhaite les appliquer sur une matière kératinique où un tel aspect n'est pas souhaitable, telle que la peau ou les ongles.

20 Les exemples suivants sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant la limiter.

Dans les exemples qui suivent, tous les polymères sont exprimés en matière active. Les quantités indiquées s'entendent pour des polymères à 100 % de matière active. Dans les exemples ci-après les quantités de tensio-actif sont exprimées en pourcentage de matière active.

- 5 Les polymères anioniques utilisés dans les exemples qui suivent doivent être neutralisés dans certains cas. C'est ainsi que lorsqu'on utilise dans les exemples qui suivent les polymères suivants : résine 26.13.10, résine TV 242, P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>, P<sub>3</sub>, Quadramer 5, Gantrez ES225, Gantrez 425, résine 28-29-30, EMA 1325, il est entendu qu'ils ont été neutralisés dans une proportion pouvant aller jusqu'à 100 % pour
- 10 être solubles en milieu aqueux, par des agents alcalinisants tels que l'ammoniaque, les alcoylamines, les alcanolamines comme la mono-, di- ou triéthanolamine, la triisopropanolamine ou leurs mélanges, les alcoylalcanolamines, l' amino méthylpropanol, l'aminométhyl propane diol, l'hydroxyde de sodium ou de potassium, les carbonates de sodium ou de potassium, etc.. Les bases qui ont été utilisées à titre d'exemples pour
- 15 neutraliser les polymères susmentionnés ont été le 2-amino 2-méthyl propanol, le 2-amino 1,3-propane diol, la triéthanol amine, la triisopropanolamine, la soude. La neutralisation est effectuée jusqu'à un pH ayant une valeur de 7 à 10 et le plus souvent compris entre 7 et 9.

- Lesdits polymères anioniques peuvent également être solubilisés au
- 20 préalable dans un tensio-actif anionique ou un solvant du type mentionné dans la description ; dans ce cas la neutralisation n'est pas nécessaire.

- Les polymères peuvent également être utilisés avec des plastifiants tels que : le méthyl cellosolve, les méthyl-, diméthyl, diéthyl-, dibutyl, dioctyl- phtalate, les propylène-, hexylène, polyéthylène-, polyalkylène glycol, le propy-
- 25 lène glycol dipelargonate, le glycol polysiloxane, le glycérol triacétate, le lauryllactate, le monooléate de diéthylène glycol, le décylooléate, le sébacate d'octyle, l'acétyltributyle citrate, le myristate d'isopropyle, l'éthyl phtalyléthylglycolate, le méthyl phtalyléthylglycolate.

#### Exemple 1 :

- 30 On prépare un shampooing ayant la composition suivante :
- |  |       |
|--|-------|
| Polymère anionique dénommé Flexan 500..... | 0,4 g |
| Polymère cationique de motif K IIIa.....   | 0,6 g |
| Agent tensio-actif dénommé AST 1214.....   | 10 g  |
| Diéthanolamide de coprah.....              | 3 g   |
- 35 Le pH est ajusté à 7,5 par l'acide lactique :
- |              |       |
|--------------|-------|
| Eau qsp..... | 100 g |
|--------------|-------|

Cette composition appliquée sur des cheveux sales et mouillés donne lieu après imprégnation à une mousse douce.

- Les cheveux mouillés sont légers avec une impression de cheveux plus abon-
- 40 dants. Cette impression persiste après lavage.

Secs, les cheveux sont gonflants, nerveux, disciplinés, peu électriques. Les cheveux ont plus de corps et une mise en plis effectuée

sur de tels cheveux a une bonne tenue dans le temps.

On obtient des résultats similaires avec les compositions illustrées dans le tableau I ci-après, appliquées de façon similaire à celle indiquée ci-dessus. Pour une meilleure compréhension l'exemple 1 a été reproduit  
5 dans ce tableau.

Le tableau II est relatif à des compositions de rinçage.

Ces compositions sont appliquées sur les cheveux et on les laisse poser quelques minutes puis on les rince.

On constate que les cheveux se démêlent plus facilement et qu'ils pré-  
10 sentent une douceur et une nervosité améliorées.

Après séchage, la coiffure est très nerveuse, les cheveux ont du corps, et la tenue de la mise en plis est très bonne.

Le tableau III a pour objet des lotions de mise en plis.

On constate après application de ces lotions sur les cheveux teints  
15 que les cheveux secs sont gonflants, nerveux, non électriques et faciles à coiffer.

On ajoute aux différents ingrédients mentionnés dans les tableaux I, II et III de l'eau en quantité suffisante pour atteindre 100 cm<sup>3</sup> (pour le tableau III) ou 100 g (pour le tableau I et II).

On ajoute généralement aux différentes compositions mentionnées ci-  
20 dessus, des parfums et des colorants destinés à améliorer la présentation des dites compositions.

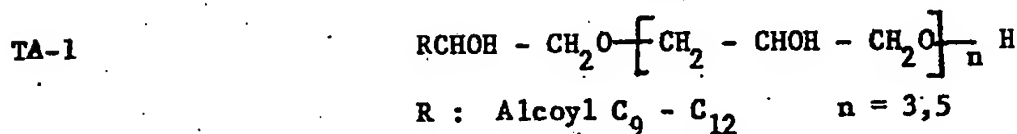
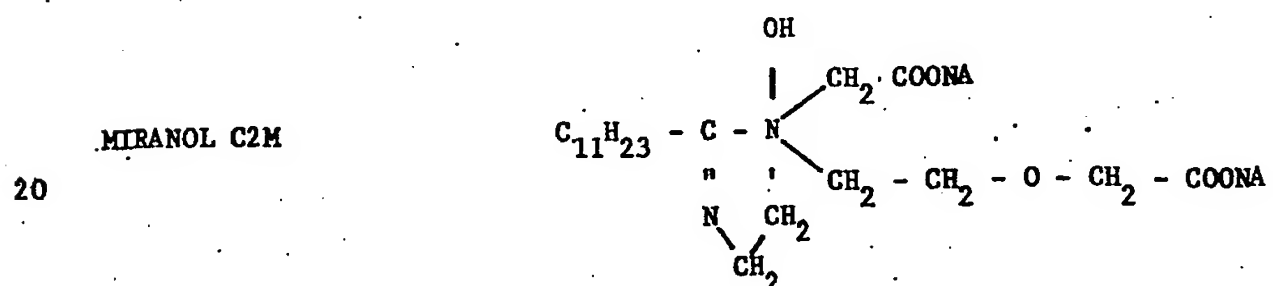
A titre d'exemple, on introduit dans les compositions 1 à 4, 10 à 15, et 20 à 40 environ 0,1 g de colorant et environ 0,2 g de parfum.

Les significations des abréviations ainsi que la signification des noms  
25 commerciaux des différents produits, utilisées dans les exemples, sont indiquées dans la description qui précède ainsi que ci-dessus.

De nombreux polymères utilisés selon l'invention sont également décrits plus en détails dans "COSMETIC INGREDIENT DICTIONARY" publié par "THE COSMETIC  
30 TOILETRY AND FRAGRANCE ASSOCIATION INC."

TENSIOACTIFS ET ADJUVANTS

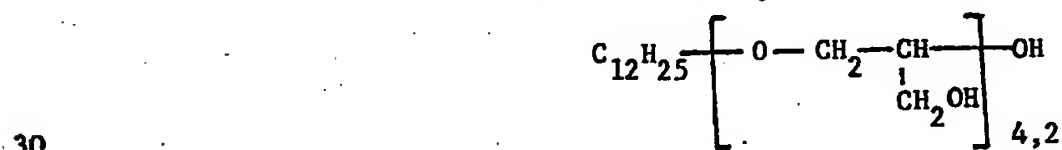
ACSP0	Mélange d'alcool cétylstéarylique et d'alcool cétylstéarylique oxyéthyléné à 15 moles d'oxyde d'éthylène.
5 AEB	Alcoyl (C <sub>12</sub> - C <sub>14</sub> ) éther sulfate de sodium oxyéthyléné avec 2,2 moles d'oxyde d'éthylène
AIE 12	Alcool laurique polyéthoxylé à 12 moles d'oxyde d'éthylène.
AST 12 14	Alcoyl (C <sub>12</sub> - C <sub>14</sub> ) sulfate de triéthanolamine
10 CIRE DE LANETTE E	Alcool cétyl stéarylique sulfate à 10 % vendu par la Société HENKEL
DEHYTON AB 30	Hydroxyde d'alcoyl C <sub>12</sub> - C <sub>18</sub> diméthyl carboxyméthyl ammonium vendu par la Société HENKEL
EMPICOL STT	Sulfosuccinate d'alcool cétyl stéarylique vendu par la société MARCHON
15 IMWITOR 960 K	Stéarate de glycérine auto-émulsionnable vendu par la Société DYNAMIT NOBEL



25 TA-2

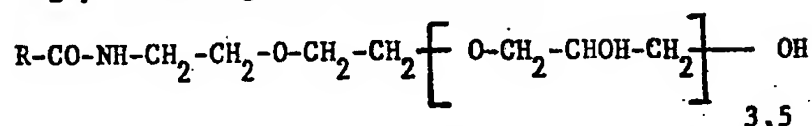
Tensio-actif non ionique à base d'alcool laurique polyglycérolé (4,2 moles), en solution à 60 % environ de matière active.

Formule (statistique) :



TA-3

Diglycolamide gras polyglycérolé.



R = amides d'acides gras naturels en C<sub>12</sub> à C<sub>18</sub>.

35 DIVALIN SO

Ester phosphorique acide d'alcool oléique éthoxylé.

ACS 15 OE

Alcool cétyl stéarylique oxyéthyléné avec 15 moles

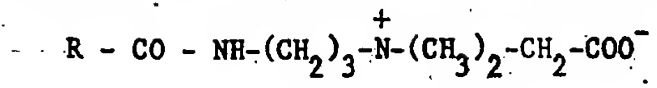
d'oxyde d'éthylène

- LCC Lactate de N,N diéthylaminé polyoxyéthyl carboxylate de coprah à 4 moles d'oxyde d'éthylène
- SIMULSOL 1951 D Alcool cétyl stéarylique oxyéthyléné à 10 moles d'oxyde d'éthylène vendu SEPPIC MONTANOIR
- 5 AKYPO RLM 100  $R - (OCH_2 CH_2)_x OCH_2 COOH$ , R étant un mélange de radicaux alcoyle  $C_{12} - C_{14}$ , x est égal à 10 vendu par la Société CHEMY.
- 10 SANDOPAN DTC AC Acide Trideceth-7 carboxylique de formule :  
 $CH_3 (CH_2)_{11} - CH_2 (OCH_2 - CH_2)_5 OCH_2 - COOH$   
 vendu par la Société SANDOZ
- SANDOPAN DTC Sel de sodium de l'acide Trideceth-7 carboxylique
- MAYPON 4 CT Sel de triéthanolamine de produit de condensation d'acide de coprah et d'hydrolysate de protéine animale vendu par la Société STEPAN
- 15 ELFAN OS 46 Sulfonate d'oléfine  
 $CH_3 - (CH_2)_{10} - 12 - CH = CH - CH_2 SO_3 Na$   
 $+ CH_3 - (CH_2)_{10} - 12 CH_2 - \underset{OH}{CH} - CH_2 SO_3 Na$
- 20 vendu par la Société AKZO CHEMIE GmbH
- SETACIN 103 Spezial Hémisulfosuccinate de sodium de l'alcool laurique polyéthoxylé vendu par la Société ZSCHIMMER et SCHWARZ CHEMISCHE FABRIKEN
- SURFARON A 72 12 N 30 Solution aqueuse de lauroyl- sarcosinate de sodium de densité à 20°C 1,035 environ vendu par la Société PROTEX
- 25 HOSTAPUR SAS-30 n-alcane sulfonates obtenus par sulfoxydation de n-parafines, en  $C_{13}$  à  $C_{18}$ , de poids moléculaire moyen 328, vendu par la Société HOECHST
- LIPOPROTEOL LK Sel de triéthanolamine de l'acide lauroyl kératinique
- 30 REMCOPAL 306 vendu par la Société RHONE POULENC.
- REMCOPAL 349 Octyl phénol oxyéthyléné à 5,5 moles d'oxyde d'éthylène vendu par la Société GERLAND
- 35 MYRJ 53 Nonylphénol oxyéthyléné à 9 moles d'oxyde d'éthylène vendu par la Société GERLAND
- Stéarate de polyoxyéthylène à 50 moles d'oxyde d'éthylène vendu par la Société Atlas ou dénommé PEG-50 stéarate vendu par la Société ICI U.S.A.



STEINAPON AM B.13

désigne un alcoyloamide de bétaine de formule :



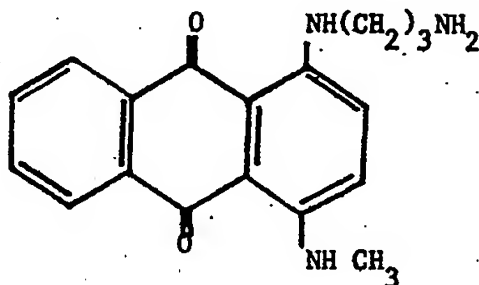
vendu par la Société REWO.

- SONEPON ML 20 Oxyéthylamide d'acide gras de coprah sulfaté vendu par la Société MONTANOIR
- NORANIUM M 2 C Chlorure de diméthyl dilauryl ammonium vendu par la Société CECA PROCHINOR
- 5 EMCOL E 607 L Chlorure de N(lauryl, colamino formylméthyl)pyridinium vendu par la Société Witco
- TWEEN 20 Polysorbate 20 ou monolaurate de polyoxyéthylène 20 Sorbitan vendu par la Société Atlas
- 10 EMPICOL 0091 Laurique monoéthanolamide sulfosuccinate de sodium vendu par la Société MARCHON
- AROMOX DMCD Oxyde de coco diméthylamine vendu par la Société AKZO CHEMIE
- PLURONIC L 62 Polycondensat d'oxyde d'éthylène et de polypropylène-glycol de formule :
- 15 
$$\text{HO} (\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_8 \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{O} \text{---} (\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_{30} \text{---} (\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_8 \text{H}$$
 vendu par la Société UGINE KUHLMANN.
- AMPHOTERE 1 Agent tensio-actif de formule :
- 20 
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CONH} (\text{CH}_2)_3 \text{N} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \\ | \\ \text{R} - \text{NH} - \text{CH} - \text{COONa} \end{array}$$
 R représentant un mélange de groupements alcoyle dérivés des acides gras de coprah.
- AMPHOTENSID GB 2047 est un alcoylimidazoline vendue par la Société ZSCHIMMER et SCHWARZ.
- 25 AMPHOSOL DMC/MCA le chlorure d'acétyldiméthyl dodécyl ammonium vendu par la Société ICEVE VOREPPE.
- AROMOX DM 14 DW désigne le composé de formule :
- $$\text{C}_{14}\text{H}_{29} \underset{\text{O}}{\text{N}} (\text{CH}_3)_2$$
 vendu par la Société AKZO CHEMIE.
- 30 DERIPHAT 160 désigne le disodium N-lauryl β-iminopropionate vendu par la Société GENERAL MILLS.

POLYMERES ANIONIQUES

	28.29.30	Terpolymère d'acétate de vinyle/acide crotonique/vinyl-néodécanoate vendu sous la dénomination Résine 28.29.30 par la Société NATIONAL STARCH.
5	FLEXAN 500	Sel de sodium de polystyrène sulfonate de PM d'environ 500 000 vendu sous la dénomination Flexan 500 par la Société NATIONAL STARCH.
	FLEXAN 130	Sel de sodium de polystyrène sulfonate de PM de l'ordre de 100 000 vendu sous la dénomination Flexan 130 par la Société NATIONAL STARCH.
10	QUADRAMER 5	Copolymère de N-tertiobutylacrylamide, acrylamide, acide acrylique et N-vinylpyrrolidone vendu sous la dénomination Quadramer 5 par la Société AMERICAN CYANAMID.
15	GANTREZ ES 425	Monobutyl ester de poly (méthyl vinyléther/acide maléique) vendu sous la dénomination Gantrez ES 425 par la Société GENERAL ANILINE.
	EMA 1325	Copolymère d'éthylène et semi ester butylique d'anhydride maléique sous la dénomination EMA 1325 par la Société MONSANTO.
20	P 1	Terpolymère d'acétate de vinyle, d'acide crotonique et de diméthylpropanoate d'allyle (77 / 8 / 15).
	P 2	Copolymère d'acétate de vinyle, d'acide crotonique, de diméthylpropanoate d'allyle, laurate de vinyle (77 / 8 / 14 / 1).
25	P 3	Copolymère d'acétate de vinyle, stéarate d'allyle et acide allyloxyacétique (80,5 / 15 / 4,5).
	RESINE TV 242 ou ARISTOFLEX A	Terpolymère d'acétate de vinyle, d'acide crotonique et de polyéthylène glycol, vendu par la Société HOECHST.
	VERSICOL K 11	Polymère de l'acide méthacrylique de PM 10 000 et de viscosité 1000 cps en solution à 25 % vendu par la Société ALLIED COLLOIDS.
30	VERSICOL E 5	Mélange d'homo et copolymère d'acide acrylique de viscosité 16 cps en solution à 25 %, de poids moléculaire 3500 environ, vendu par la Société ALLIED COLLOIDS.
35	CARBOPOL 940 CARBOPOL 941	Polymère carboxyvinyle dérivé de l'acide acrylique de haut poids moléculaire vendu par GOODRICH CHEMICALS.
	PA-4	Copolymère acétate d'allyle/anhydride maléique mono-estérifié par l'éthanol (50/50).
	PA-5	Copolymère isobutyl vinyl éther/anhydride maléique monoestérifié par l'éthanol (50/50).
40		

- PA-6 Copolymère butyl vinyléther/anhydride maléique mono-  
estérifié par l'éthanol (50/50).
- PA-7 Copolymère acétate d'allyle/anhydride maléique amidifié  
par la dodécylamine et la dibutylamine (50/50).
- 5 PA-8 Terpolymère d'acétate d'allyle/acrylate de 2-ethylhexyl  
anhydride maléique monoestérifié par l'éthanol  
(47,4/2,6/50).
- PA-9 Copolymère d'isobutyl vinyléther/néheptanoate d'allyle/  
anhydride maléique monoestérifié par l'éthanol  
10 (18,2/31,8/50).
- LIGNOSULFONATE C 10 Lignosulfonate de calcium, de densité apparente 0,48  
ayant un pH en solution à 5 % d'environ 5,8.
- LIGNOSULFONATE C 14 Lignosulfonate de calcium de densité apparente 0,48,  
ayant un pH en solution à 5 % d'environ 8 vendus par  
15 la Société L'AVEBENE.
- HYDAGEN F Sel de sodium d'acide polyhydroxy carboxylique vendu par  
la Société HENKEL.
- RETEN 423 Polyelectrolyte acrylique de haut poids moléculaire de  
viscosité Brookfield LVF 60 t/mn 3000-4000 cps  
20 vendu par la Société HERCULES.
- ULTRAHOLD 8 Copolymère acrylique de point flash 104 F (TAG open Cup)  
proposé par la Société CIBA GEIGY.
- CYANAMER A 370 Polyacrylamide modifié ayant un poids moléculaire  
d'environ 200 000, de viscosité spécifique  $3,7 \pm 0,5$   
25 vendu par la Société AMERICAN CYANAMID.
- P-COL Polymère coloré, constitué par le produit vendu sous la  
dénomination GANTREZ ES 425 dont une partie des fonctions  
carboxyliques ont été amidifiées par l'amine primaire  
du colorant :



- PA-10 Copolymère pivalate d'allyle/anhydride maléique monoestérifi  
par l'éthanol 50/50.
- RETEN 421 Polyelectrolyte acrylique de haut poids moléculaire, de  
viscosité Brookfield LVF 60 t/mn - 1000 - 1500 cps vendu par  
la Société HERCULES.
- 26-13-14 Polymère acétate de vinyle/acide crotonique de viscosité  
800 cps à 22°C, en solution à 40 %, acidité 1,16 m equ/g  
de résine sèche

POLYMERES CATIONIQUES

	MERQUAT 100	Homopolymère de chlorure de diméthyl diallyle ammonium de PM < 100 000 vendu sous le nom de Merquat 100 par la Société MERCK.
5	MERQUAT 550	Copolymère de chlorure de diméthyldiallyle ammonium et d'acrylamide de PM > 500 000 vendu sous le nom de Merquat 550 par la Société MERCK.
	CARTARETINE F 4	Copolymère acide adipique / diméthylaminohydroxypropyl diéthylène triamine vendu sous la dénomination Cartarétine F 4 par la Société SANDOZ.
10	GAFQUAT 755	Copolymère polyvinylpyrrolidone quaternaire ayant un PM de 1 000 000 commercialisé par la Société GENERAL ANILINE.
	GAFQUAT 734	Copolymère polyvinylpyrrolidone quaternaire ayant un PM de 100 000 commercialisé par la Société GENERAL ANILINE.
15		
	AZA-1	Polycondensat cationique de piperazine / diglycolamine / épichlorhydrine dans les proportions molaires de 4/1/5 décrit dans l'exemple 2 du brevet français 2 280 361.
20	AZA-2	Polycondensat cationique de pipérazine / diglycolamine / épichlorhydrine dans les proportions molaires de 1/1/2 décrit dans l'exemple 3 du brevet français 2 280 361.
	AZA-3	Polycondensat cationique de pipérazine / diglycolamine / épichlorhydrine dans les proportions molaires de 2/1/3 décrit dans l'exemple 4 du brevet français 2 280 361.
25		
	AZA-4	Polycondensat cationique de pipérazine / diglycolamine / épichlorhydrine dans les proportions molaires de 4/1/5 décrit dans l'exemple 5 du brevet français 2 280 361.
	AZA-5	Polycondensat cationique de pipérazine / amino-2 méthyl-2 propanédiol-1,3 / épichlorhydrine dans les proportions molaires 1,07/0,45/1,5 décrit dans l'exemple 6 du brevet français 2 280 361.
30		
	AZA-6	Polycondensat cationique de pipérazine / épichlorhydrine dans les proportions molaires 1/1 décrit dans l'exemple 1 du brevet français 2 162 025.
35		
	AZA-7	Polycondensat cationique de pipérazine et pipérazine bis acrylamide dans les proportions molaires 1/1 décrit dans l'exemple 14 du brevet français 2 162 025.

PGR-1

Copolymère greffé et réticulé de N-vinylpyrrolidone /  
méthacrylate de diméthylaminoéthyle/polyéthylène glycol/  
tétraallyloxyéthane, quaternisé par du sulfate de  
diméthyl dans les proportions de 62/28/10/0,02 décrit  
dans l'exemple 2 du brevet français 2 189 434.

5

Les polymères PGR-2 à PGR-16 sont les polymères décrits  
respectivement dans les exemples 1 et 3 à 17 du brevet  
français 2 189 434.

G-14

Polymère de motif :

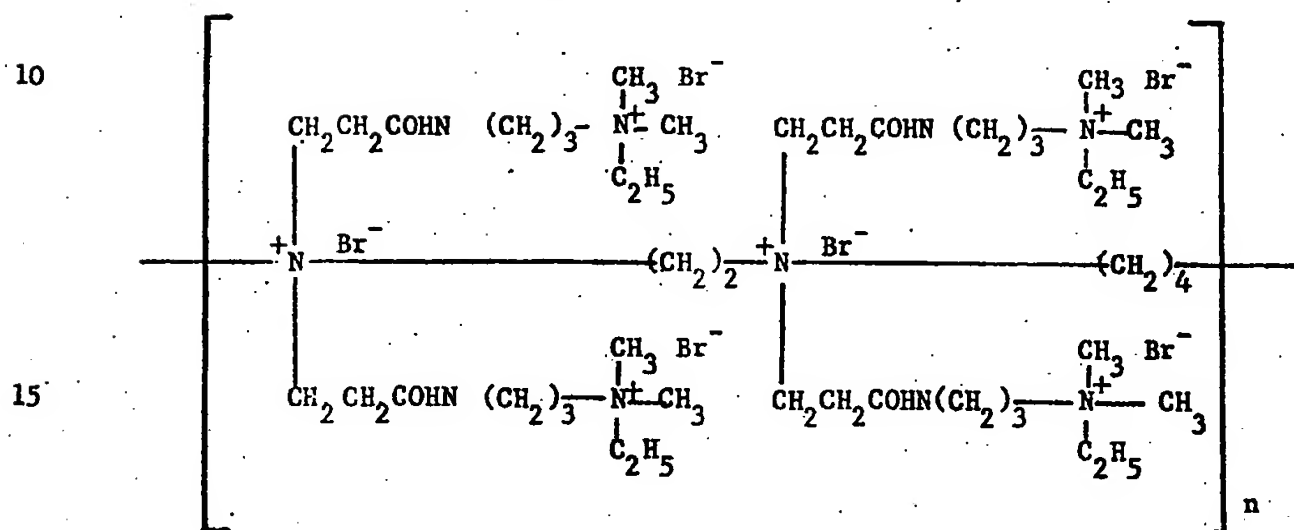


TABLEAU I SHAMPOOINGS

Exemple N°	P O L Y M E R E		TENSIOACTIF		SOLVANTS et/ou ADJUVANTS		pH	Acidifiant ou alcalinisant
	ANIONIQUE	% g	CATIONIQUE	% g	% g	% g		
1	FLEXAN 500	0,4	KIII a	0,6	AST 1214	Diethanolamide de coprah	7,5	Acide lactique
2	FLEXAN 130	0,5	K IV b	0,4	Laurysulfate d'ammonium	Diethanolamide laurique	4,5	Acide lac- tique
3	P 2	0,4	KA V b	0,6	TA-1	Hydroxypropyl methylcellulose	7,8	Triethanol amine
4	FLEXAN 500	0,4	KA. V b	0,6	AST 1214	Diethanolamide laurique	7,2	
5	28.29.30	0,6	KA VI b	0,6	AST 1214	DIVALIN SO	7,5	
6	28.29.30	1,5	K I b	0,6	TA-1 AST 1214	Hydroxypropyl methylcellulose	7,5	Acide lactique
7	28.29.30	0,4	K I	1,5	AST 1214	Diethanolamide de coprah	7,5	Acide lactique
8	28.29.30	0,6	CARTARETINE F4	0,7	AST 1214 TA-1	Diethanolamide laurique	7,6	Acide lactique
9	FLEXAN 500	0,6	CARTARETINE F4	0,4	AST 1214	Hydroxypropyl methylcellulose	5	

SUITE TABLEAU I

Exemple N°	P ANIONIQUE	O L Y M E R E		TENSIOACTIF	Z g	SOLVANTS et/ou ADJUVANTS		pH	Acidifiant ou alcalinisant
		ANIONIQUE	CATIONIQUE			ADJUVANTS	Z g		
10	FLEXAN 500	0,6	CARTARETINE F4	AES	25			7,2	
11	FLEXAN 500	0,5	G4	AST 1214	25	Diethanolamide laurique	2	6,8	
12	QUADRAMER 5	0,4	CARTARETINE F4	AST 1214	10	Hydroxypropyl- méthylcellulose	0,2	7,5	
13	FLEXAN 130	0,4	G2	AST 1214	15	Diethanolamide laurique	3	7,6	
14	GANTREZ ES 425	0,2	KA I b	AST 1214	15	"	2	7,2	Acide lactique
15	QUADRAMER 5 28.29.30	0,3 0,2	CARTARETINE F4	TA-I AST 1214	8 5	Hydroxypropyl- méthylcellulose	0,2	7,5	Triéthanol amine
16	P I	0,3	CARTARETINE F4	AST 1214	15			7,35	Acide lactique



Exemple N°	P		O		L		Y		M		E		R		E		SOLVANTS et/ou ADJUVANTS		% g	pH	Acidifiant ou alcalinisant
	ANIONIQUE	N°	% g	CATIONIQUE	% g	TENSIOACTIF	% g	AST 1214	TA - 1	AST 1214	TA - 1	AST 1214	TA - 1	AST 1214	TA - 1	AST 1214	TA - 1				
17	EMA 1325		0,3	KA VII b	0,5	AST 1214	15	Diethanolamide de coprah	2	6,2	Acide lactique										
18	28.29.30		0,2	TYDEX 16	0,5	TA - 1	10			8,2											
19	28.29.30		0,2	PD 170	0,8	AST 1214 TA - 1	12 8	Diethanolamide laurique	3	7,7											
20	VERSICOL K 11		0,4	KA V b	0,6	AST 1214	25	"	3	8,2	Triethanol amine										
21	FLEXAN 500		0,4	K Va	0,6	AST 1214	15	"		7,5	"										
22	28.29.30		0,8	K I c	0,6	AES Dehyton AB 30	6 8	"	3	8,9	"										
23	FLEXAN 130		0,5	K IV b	0,4	Laurylsulfate d'ammonium	9	"	3												
24	28.29.30		0,4	K VI a	0,5	AES	8	Hydroxypropyl methylcellulose	0,2	7,4	Acide lactique										
25	FLEXAN 500		0,6	CARTARETINE F4	0,4	AST 1214	25	Diethanolamide laurique	3	7,5	"										
26	RESINE TV 242		0,3	K Ia	0,8	TA - 1 AST 1214	8 8	Hydroxypropyl methylcellulose	0,2	8											
27	28.29.30		0,6	K I e	0,9	AST 1214	10	Diethanolamide laurique	3	7,5	Triethano- lamine										
28	FLEXAN 500		0,4	GAFAQAT 755	0,6	TA - 1	10	Hydroxypropyl methylcellulose	0,2	7,5											

SUIITE TABLEAU 1

Exemple N°	P O L Y M E R E		ANIONIQUE	CATIONIQUE		TENSIOACTIF	SOLVANTS et/ou ADJUVANTS		pH	Acidifiant ou alcalinisant
	g	g		g	g		g	g		
29	28.29.30	0,4	JR 400	0,6	TA-1	10	Diethanolamide de coprah	3	6,8	Acide lactique
30	28.29.30	0,6	KA IX b	0,4	TA-1 AST 1214	6 3,5			7,6	
31	28.29.30	1	CARTARETINE F4	0,6	TA-1 AST 1214	6 4			7,7	
32	28.29.30	0,6	CARTARETINE F4	0,4	TA-1 AES	6 4			8,5	
33	28.29.30	0,6	KA X b	0,4	TA-1 AST 1214	6 3,5			7,8	
34	28.29.30	0,6	KA IX b	0,5	AST 1214	12	Diethanolamide de coprah	3	7,9	Acide lactique
35	FLEXAN 130	0,4	KA X b	0,6	AES	12	"	3	9,3	
36	FLEXAN 130	0,4	KA X b	0,6	AST 1214	12	"	3	7	Acide lactique
37	28.29.30	0,4	PD 170	0,1	ALE 12 MIRANOL C2M	7 10	Diethanolamide laurique	3	7,2	"
38	28.29.30	0,2	PD 170 CARTARETINE F4	0,2 0,3	AST 1214 TA-1	12 8			8,8	
39	28.29.30	0,4	MERQUAT 550	0,6	AST 1214	12	Diethanolamide de coprah	3	7,5	Acide lac- tique
40	28.29.30	0,2	K I a K VIII	0,6 0,4	TA-1 AST 1214	8 25	"	3	7,3	"
41	28.29.30	0,3	K I a	0,8	TA-1	10			5	

SUITE TABLEAU I

Exemple N°	P O L Y M E R E		TENSIONNEMENT		TENSIOACTIF	SOLVANTS et/ou ADJUVANTS		pH	Acidifiant ou alcalinisant
	ANIONIQUE	z g	CATIONIQUE	z g		z g	z g		
42	28.29.30	0,3	CARTARETINE F4	0,5	TA-1	10	Diethanolamide de coprah	6	Triethanol amine.
43	28.29.30	0,4	G 3	0,6	AST 1214	10		7	

TABLEAU II TRAITEMENT A RINGER

Exemple N°	P ANIONIQUE	O L	Y % g	M CATIONIQUE	E % g	R % g	E % g	TENSIOACTIF	% g	SOLVANTS et/ou ADJUVANTS	% g	pH	Acidifiant ou alcalinisant
44	28.29.30	0,6	K I a		0,6			ACSPO	5			7,5	
45	FLEXAN 500	0,03	G 4		0,5			TA-1	0,5			9,1	
46	28.29.30	0,5	CARTARETINE F4		0,7			ACS 15 OE	5,6	Huile de vaseline Alcool stéary- lique	2,5 1,8	5,5	
47	QUADRAMER 5	0,05	KA VI b		0,3			SIMULSOL 1951 RD	2,5	huile de vaseline Alcool cétyl stéarylique	15 2,5	8,9	
48	FLEXAN 500	0,5	K I a		0,8			EMPICOL STT	5			9,5	Triéthanol amine
49	FLEXAN 500	0,02	CARTARETINE F <sub>4</sub>		1			ACS 15 OE	5,6	Huile de vaseline alcool stéarylique	2,5 1,8	4,8	
50	28.29.30	0,05	KA IV b		0,7			SIMULSOL B51 RD	2,5	Huile de vaseline Alcool cétyl stéarylique	15 2,5	9,1	
51	FLEXAN 500	0,3	K I a		0,6			ACSPO	5			10	
52	28.29.30	0,6	K I a GAFQUAT 755		0,6 0,6			ACSPO	5			8,7	
53	28.29.30	0,3	GAFQUAT 755		0,5					IMWITOR 960K	5	8,5	

TABLEAU III LOTIONS DE MISE EN FLIS

Exemple N°	P O L Y M E R E E ANIONIQUE	CATIONIQUE		TENSIOACTIF	Z g	SOLVANTS et/ou ADJUVANTS		pH	Acidifiant ou alcalinisant
		Z g	Z g						
54	28.29.30	0,5	0,5	TA-I	0,5	Alcool éthylque QSP	50°	9,5	2-amino 2-méthyl
55	28.29.30	0,5	0,5		0,5	"	50°	9,5	1-propanol
56	P 3	0,25	0,5		0,5	"	50°	9,5	"
57	Résine TV 242	0,5	0,5		0,5	"	50°	8,6	"
58	28.29.30	0,5	0,5		0,5	"	50°	7,5	"

EXEMPLE 59

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	- Chlorhydrate de $\gamma$ -aminopropylamino-1 méthylamino-4 anthraquinone.....	0,3	g
5	- Polymère de formule K Ia.....	2,5	g
	- Flexan 500.....	2,5	g
	- Butylglycol.....	10	g
	- Acide tartrique.....q.s.p.....	pH 9	
	- Eau q.s.p.....	100	g

10 40 g du gel ainsi obtenu est appliqué pendant 15 minutes sur des cheveux teints en châtain clair.

Après rinçage, shampooing et séchage, la chevelure présente un joli reflet cendré.

EXEMPLE 60

15 On prépare la composition tinctoriale suivante :

	- Méthoxy-1 $\beta$ -hydroxyéthylamino-2 nitro-5 benzène.....	0,2	g
	- Nitro paraphénylènediamine.....	0,08	g
	- Cartarétine F <sub>4</sub> .....	2,5	g
20	- Flexan 500.....	2,5	g
	- Butylglycol.....	8	g
	- Monoéthanolamine.....q.s.p.....	pH 9,5	
	- Eau q.s.p.....	100	g

25 40 g du gel ainsi obtenu est appliqué facilement sur une chevelure naturellement blond foncé.

Au bout de 15 minutes, on rince les cheveux qui, après shampooing et séchage, sont uniformément colorés en blond vénitien.

EXEMPLE 61

On prépare la composition tinctoriale suivante :

30	- Polymère colorant de formule KC-2.....	1,7	g
	- Polymère de formule KA VIII b.....	5	g
	- Flexan 500.....	5	g
	- Carbonate de sodium.....q.s.p.....	pH 10	
	- Eau q.s.p.....	100	g

35 40 g du gel ainsi réalisé est appliqué pendant 15 minutes sur des cheveux moyennement décolorés.

Après rinçage et séchage, la chevelure se démêle très facilement et présente un reflet bois de rose particulièrement esthétique.

EXEMPLE 62

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	- Polymère colorant de formule KC-1.....	0,97	g
	- Gafquat 755.....	0,5	g
5	- Flexan 500.....	0,5	g
	- Acide tartrique q.s. p.....	pH 7	
	- Eau q.s.p.....	100	g

On obtient un très beau gel dont on applique 40 g sur une chevelure initialement teinte en blond.

10 Au bout de 15 minutes, on rince la chevelure qui se démêle très facilement et est colorée en blond nacré.

EXEMPLE 63

On prépare la composition tinctoriale suivante :

15	- Dichlorhydrate d'aminò-1 (méthoxy-2 éthyl) amino-4 benzène .....	1,6	g
	- Paraaminophénol .....	0,3	g
	- Résorcinol .....	0,2	g
	- Métaaminophénol .....	0,25	g
20	- Dichlorhydrate de (hydroxy-2 éthyloxy)-1 diamino-2,4 benzène .....	0,02	g
	- Méthoxy-1 nitro-3 $\beta$ hydroxyéthylamino-4 benzène .....	0,1	g
	- $\beta$ hydroxyéthyl-1 nitro-3 amino-4 benzène .....	0,5	g
	- Flexan 500 .....	5	g
	- Butylglycol .....	9	g
25	- Thiolactate d'ammonium à 50 % d'acide thiolactique....	0,8	g
	- Hydroquinone .....	0,1	g
	- 1-phényl 3-méthyl 5-pyrazolone .....	0,1	g
	- Sel de sodium de l'acide diéthylènetriamine penta-acétique .....	2,4	g
30	- Ammoniaque 22° Bé .....	10	cc
	- Eau q.s.p.....	100	g

Avant emploi on mélange intimement 20 g de ce liquide limpide avec la même quantité de la solution incolore suivante :

35	- Gafquat 755 .....	5	g
	- Eau oxygénée à 200 volumes .....	10	cc
	- Acide orthophosphorique .....	q.s.p.	pH 4
	- Eau q.s.p.....	100	g

On obtient un beau gel translucide qu'on applique sur une chevelure initialement blonde.

La coloration apparaît progressivement et régulièrement et au bout de 30 minutes, on rince et on effectue un shampooing.

5 Après séchage, les cheveux se démêlent facilement et sont colorés en châtain clair très naturel.

#### EXEMPLE 64

On prépare la composition tinctoriale crème de formule suivante :

10	- Cartarétine F4 .....	2	g
	- Flexan 500 .....	1,6	g
	- Alcool cétylique .....	15	g
	- Sel de sodium de sulfate d'alcool cétyl stéarylique .....	4	g
15	- Alcool cétyl stéarylique oxyéthyléné avec 15 moles d'oxy- de d'éthylène .....	3	g
	- Alcool laurique .....	5	g
	- Ammoniaque à 22° Bé .....	10	cc
	- p-toluylène diamine .....	0,28	g
	- p-aminophenol .....	0,090	g
20	- Sulfate de m-diaminoanisole .....	0,05	g
	- Resorcine .....	0,250	g
	- m-aminophenol .....	0,070	g
	- Acide éthylène diamine tétra-acétique .....	1	g
	- Bisulfite de sodium d = 1,32 .....	1,2	g
25	- Eau qsp .....	100	g

Cette composition est utilisée comme crème de coloration.

On mélange 20 g de cette crème avec 30 g d'eau oxygénée à 20 volumes. On obtient une crème que l'on applique sur des cheveux châtain.

Après 30 à 45 minutes de pause, on rince et on sèche.

30 On obtient une nuance châtain clair cendré. Les cheveux sont nerveux, faciles à coiffer et la tenue de la mise en plis est bonne.

#### EXEMPLE 65

On prépare la composition suivante :



- Gafquat 755..... 0,02 g
  - Polymère carboxyvinyle vendu sous la dénomination CARBOPOL 941 par la société GOODRICH CHEMICALS..... 0,03 g
  - Alcool éthylique q.s.p..... 65 °
  - Parfum..... 1,5 g
  - Eau q.s.p..... 100 cc
- Cette composition est utilisable comme eau de toilette

adoucissante.

10

Appliquée sur la peau, cette lotion adoucit la peau tout en la parfumant agréablement.

#### EXEMPLE 66

On prépare la composition suivante :

15

- Gafquat 755..... 0,04 g
- Polymère carboxyvinyle vendu sous la dénomination CARBOPOL 940 par la société GOODRICH CHEMICALS..... 0,04 g
- Alcool éthylique q.s.p..... 55°
- Parfum..... 0,8 g
- Polymère d'oxyde d'éthylène vendu sous la dénomination POLYETHYLENEGLYCOL 400 par la société HOECHST..... 1 g

20



25

- Allantoïne..... 0,1 g
- Eau q.s.p..... 100 cc

Cette composition est utilisée comme lotion après rasage.

Cette composition apaise la peau après rasage, et la laisse douce et parfumée.

30

#### EXEMPLE 67

On prépare la composition suivante :

35

- Gafquat 755..... 0,1 g
- Polymère 28 - 29 - 30..... 0,1 g
- Alcool éthylique q.s.p..... 60°
- Parfum..... 0,5 g

- Eau q.s.p..... 100 cc

Cette composition est utilisée comme lotion après rasage.

Appliquée sur la peau après rasage, cette lotion adoucit la

40

peau.

EXEMPLE 68

On prépare la composition suivante :

- Gafquat 755 .....	0,5	g
- Polymère 28 - 29 - 30.....	0,5	g
- Sel de sodium de sulfate d'alcool cétyl stéa- rylique.....	2,6	g
- Alcool cétylique .....	7,5	g
- Alcool cétyl stéarylique oxyéthyléné avec 15' moles d'oxyde d'éthylène.....	1,5	g
- Alcool laurique.....	2,5	g
- Eau q.s.p.....	100	g

On utilise cette composition comme crème traitante pour

10 cheveux.

On applique 30 à 50 g de cette crème sur des cheveux propres, humides et essorés en prenant soin de bien imprégner la chevelure.

On laisse poser 15 minutes et l'on rince. Les cheveux mouillés se démêlent facilement et ont un toucher doux.

15 On fait la mise en plis et l'on sèche. sous casque.

Les cheveux secs ont un toucher soyeux. Ils sont brillants, faciles à coiffer et la tenue de la mise en plis est bonne.

EXEMPLE 69

On prépare la composition suivante :

- Cartarétine F <sub>4</sub> .....	1,8	g
- Flexan 500.....	1,2	g
- Alcool laurique.....	2	g
- Alcool stéarylique oxyéthyléné à 2 moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la dénomination BRIJ 72 par la société ATLAS.....	15	g
- Eau q.s.p.....	100	g

pH. 9

On utilise cette composition comme crème traitante pour les

30 cheveux.

On applique 20 à 40 g de cette crème sur les cheveux sales et humides. Après imprégnation de la chevelure, on laisse poser 15 à 30 minutes, puis on effectue un shampoing.

Après mise en plis et séchage, les cheveux sont nerveux et faciles à coiffer. La tenue de la mise en plis est améliorée.

35

EXEMPLE 70

On prépare un shampoing ayant la composition suivante :

- Polymère anionique dénommé 28.29.30.....0,4 g
- Polymère cationique dénommé K 1.....0,5 g
- 5 - Agent tensio actif non ionique noté TA-1.....10 g
- Le pH est ajusté à 8 par l'acide lactique
- Eau q.s.p.....100 g

Cette composition est appliquée sur des cheveux mouillés et sales qui en sont bien imprégnés. Après avoir laissé poser quelques minutes on rince.

- 10 On constate que les cheveux mouillés se démêlent facilement et qu'ils ont du volume.

Les cheveux secs sont nerveux, ont du corps, non électriques et brillants.

Ils ont une bonne tenue au cours du temps après mise en plis.

- 15 En remplaçant le polymère cationique susdéfini par le polymère cationique dénommé ONAMER M, la résine 28.29.30 étant présente dans une quantité de 0,2 g et l'agent tensio-actif non ionique par 25 g d'un agent tensio-actif faiblement anionique vendu sous la dénomination AKYPO RLM 100, le pH étant ajusté à 7,25 par l'acide chlorhydrique on obtient
- 20 des résultats similaires à ceux indiqués ci-dessus.

Il en est de même en remplaçant dans la composition définie dans cet exemple les différents polymères et autres ingrédients par ceux mentionnés dans le tableau III qui suit.

- On constate, notamment, que les cheveux secs sont dépourvus d'électricité statique et qu'ils ont une bonne tenue au cours du temps.
- 25

Le procédé décrit ci-dessus peut comporter, de façon préférentielle, une seconde application du shampoing selon l'invention. Après rinçage, les cheveux mouillés se démêlent facilement et les cheveux séchés ont du volume, une bonne tenue dans le temps.

T A B L E A U IV - SHAMPOINGS

Exemple N°	P O L Y M E R E		T E N S I O A C T I F		S O L V A N T S e t / o u A D J U V A N T S		pH	Acidifiant ou alcalinisant
	ANIONIQUE	%	CATIONIQUE	%	%	%		
71	GANTREZ ES 425	0,4	Cartarétine	0,8	TA -1	15	8,5	NaOH
72	GANTREZ ES 425	0,5	G.4	0,3	AST 12-14	20	5	HCl
73	GANTREZ ES 425	1	KA Xb	0,25	AKYPO RLM 100	10	9,6	NaOH
74	GANTREZ ES 425	0,5	AZA-1	0,5	TA-1	10	8	HCl
75	GANTREZ ES 425	0,5	PGR-1	0,75	TA-1	15	7	HCl
76	GANTREZ ES 425	0,5	Merquat 550 KA Xb	0,2 1	Lauryl éther sulfate de monoéthanolamine	12	7,5	HCl
77	GANTREZ ES 425	0,4	KA Xb	0,60	Sétacip 103 Spezial	10	9	NaOH
78	GANTREZ ES 425	0,4	KA Xb	0,6	Sandopan DTC	10	8,6	NaOH
79	GANTREZ ES 425	0,4	KA Xb	0,9	TA-2	15	9,8	NaOH
80	28.29.30.	0,7	KA Xb	0,5	TA-1	10	8,7	NaOH
81	28.29.30.	0,8	KA Xb	0,6	Miranol C.2 M	5	8	NaOH
82	GANTREZ ES 425	0,6	KA Xb	0,6	TA-1	10	8,8	NaOH
83	VERSICOL E. 5	0,1	KA Xb	0,6	TA-3 Maypon 4 CT	7,5 2,5 1,5	8	NaOH
84	28.29.30.	0,4	K.1a	0,7	Surfaron A. 7212 N 30	10	8,1	HCl
85	FLEXAN 130	0,8	Cartarétine F.4	0,6	Elfan OS 46	15	6,5	HCl
86	ARISTOFLEX A	0,5	KA Xb	0,8	Hostapur SAS 30	10	7,5	HCl

T A B L E A U IV (Suite)

Exemple N°	P O L Y M E R E		C A T I O N I Q U E		TENSIOACTIF	%	S O L V A N T S e t / o u		pH	Acidifiant ou alcalinisant
	ANIONIQUE	%	%				ADJUVANTS	%		
87	Gantrez ES 425	0,5	0,75	K Va	TA-1	12			8	NaOH
88	Versicol E 5	0,25	0,75	Cartarétine F.4	TA-1	15			3	HCl
89	Gantrez ES 425	0,6	0,9	KA Xb	TA-1	12	Divalin SO	0,1	8,6	NaOH
90	Gantrez ES 425	0,4	0,6	KA Xb	AST 12-14	10	Diéthanolamide laurique	0,2	7,5	HCl
91	Flexan 130	0,4	0,6	Hercosett 57	AST 1214	10			7	HCl
92	Ultrasol 8	0,6	0,25	JR 125	AST 1214	25			7,6	NaOH
93	Résine TV 242	0,6	0,25	JR 125	Akypo RLM 100	8			8,3	HCl
94	Versicol E. 5	0,6	0,2	JR 125	TA-2	10			4	Acide lactique
95	28.29.30	0,6	0,25	JR 125	Bromure de triméthylcétyle- ammonium	6			5,7	
96	Cyanamer A. 370	0,6	0,25	JR 400	Sétacín 103	10			8,7	NaOH
97	Gantrez ES 425	0,6	0,2	JR 400	Bromure de triméthylcétyle- ammonium TA-1	5 5			3,2	Acide lactique
98	Ultrasol 8	0,5	0,4	JR 30 M	Akypo RLM 100	10			7	
99	Versicol E.5	0,5	0,5	JR 30 M	LCC	10			6	
100	28.29.30.	0,5	1.	Gafquat 734	Empicol 0091	10			8,9	

2383660

TABLEAU IV (Suite)

Exemple N°	ANIONIQUE	P O L Y M E R E		TENSIOACTIF	%	SOLVANTS et/ou ADJUVANTS		pH	Acidifiant ou alcalinisant
		ANIONIQUE	CATIONIQUE						
101	Versicol E. 5	0,4	Gafquat 734	Sandopan DTCAC	10			8,6	NaOH
102	P. 3	0,5	Gafquat 734	TA-3	15			8,6	NaOH
103	EMA 1325	0,5	AZA-I	Maypon 4 CT	12			7,5	NaOH
104	Gantrez ES 225	0,4	AZA-2	Sandopan DTCAC	12			7,2	NaOH
105	Hydagen F	0,3	AZA-3	Sétacin 103 Spécial	12			8,3	
106	Résine TV 242	0,5	AZA-3	TA-1 Aromox DMCD	5 5			8	HCl
107	Reten 423	0,2	AZA-4	LCC	15			8,9	
108	Flexan 130	0,5	AZA-5	Tween 20 TA-2	5 5			9,5	HCl
109	28-29-30	0,4	ONAMER M	Sétacin 103 Spécial	25			5,5	HCl
110	PA-4	0,3	K. I	Surfaron A 7212 N 30	12			7,5	HCl
111	Gantrez ES 425	0,4	K. I	Lipoprotéol LK	10			7	HCl
112	Cyanamer A 370	0,4	K. I	LCC TA-1	4 5			9,2	NaOH
113	Gantrez ES 425	0,4	Merquat 550	TA-1	10			7	HCl
114	Flexan 130	0,4	K. IV	Elfan OS 46	8			7,8	HCl
115	EMA 1325	0,4	K. IV	Tween 20	10			9	NaOH
116	PA-5	0,3	K. IV	LCC	8			4,5	NaOH
117	Reten 423	0,2	K. Ia	Elfan OS 46	10			7	HCl

TABLEAU IV (Suite)

Exemple N°	P O L Y M E R E		CATIONIQUE		%	TENSIOACTIF		%	SOLVANTS et/ou ADJUVANTS		pH	Acidifiant ou alcalinisant
	ANIONIQUE	z	z	z		z	z		ADJUVANTS	%		
118	28.29.30.	0,4	0,6	G - 4	0,6	Akypo RLM 100	8				8,1	HCl
119	Hydagen F	0,3	0,6	K. IIIb	0,6	Akypo RLM 100	12				3,2	HCl
120	PA-6	0,2	0,5	K. IIIb	0,5	Remcopal 349	10				9	HCl
121	PA-7	0,35	0,5	K. IIIb	0,5	Noranium M 2 C	10				5	NaOH
122	Gantrez ES 425	1	0,2	G-4	0,2	TA-I	10				7,5	NaOH
123	Cyanamer A 370	0,3	0,5	K. IVa	0,5	Sandopan DTCAC	10				7	NaOH
124	28.29.30	0,2	0,6	Cartarétine F.4	0,6	Amphotensid G-B 2047	8				8	NaOH
125	Versicol E.5	0,35	0,7	K. Va	0,7	Akypo RLM 100	14				8	NaOH
126	PA-9	0,4	0,6	K.A. IIb	0,6	Somepon ML 20	8				8,5	HCl
127	PA-8	0,4	0,6	K.A. IIb	0,6	Akypo RLM 100	8				3,7	HCl
128	Gantrez ES 225	0,4	0,7	K. IV b	0,7	Sandopan DTCAC	10				9,2	NaOH
129	26-13-14	0,3	0,7	K. IV b	0,7	Emcol E. 607 TA-2	3 5				5	HCl
130	Cyanamer A 370	0,3	0,6	K.A. VII b	0,6	Elfan OS 46	12				7	HCl
131	PA-10	0,3	0,6	K.A. VII b	0,6	Remcopal 349	10				4,5	NaOH
132	Hydagen F	0,35	0,9	K.A. IXb	0,9	Maypon 4 CT	10				6,8	HCl
133	26-13-14	0,5	0,5	PD 170	0,5	Tween 20	8				3	HCl
134	28.29.30	0,5	0,5	AZA-6	0,5	TA-I	10				7,3	HCl
135	Versicol K. 11	0,6	0,6	AZA-7	0,6	Akypo RLM 100	10				7	HCl
136	Versicol E.5	0,4	0,6	PEI 18	0,6	Bromure de triméthylcétyle- ammonium	5				4	HCl

T A B L E A U IV (Suite)

Exemple N°	P O L Y M E R E A N I O N I Q U E	L	C A T I O N I Q U E	Z	TENSIOACTIF	Z	SOLVANTS et/ou ADJUVANTS		PH	Acidifiant ou alcalinisant
137	Gantrez ES 425	0,4	Reten 210	0,6	Sétacín 103 spezial	12			7,8	NaOH
138	28.29.30.	0,4	Reten 220	0,6	Sétacín 103 spezial	12			9,1	NaOH
139	28.29.30.	0,4	Reten 220	0,6	Bromure de triméthylcétyle- ammonium	5			5,5	HCl
140	28.29.30.	0,6	Merquat 100	0,1	Sandopan DTC AC	10			8	HCl
141	Versicol E.5	0,2	Catrex	0,5	Hostapur SAS 30	12			7	
142	Résine TV 242	0,4	FD 170	0,15	Pluronic L 62	8			9,4	NaOH
143	Versicol E. 5	0,4	Polymère G. 9	0,6	AST 1214	15			8	NaOH
144	Flexan 500	0,4	Polymère G. 8	0,6	AST 1214	15		Diéthanolamide de coprah	7	NaOH
145	Flexan: 130	0,4	Polymère G. 5	0,6	AST 1214	15			7,5	NaOH
146	28.29.30.	0,4	Polymère G. 7	1	ACE	15			6,5	HCl
147	Gantrez ES 425	0,5	Polymère G. 6	0,5	AES	15			7	NaOH
148	Gantrez ES 425	0,3	Polymère G. 10	0,3	AST 1214	15			6,5	HCl
149	Lignosulfonate C. 10	0,4	K I.a	0,6	TA-I	10			3	HCl
150	Lignosulfonate C. 14	0,4	Cartarétine F. 4	0,6	AST 1214	15			8	Triéthyl- nolamine.



EXEMPLE 151

On prépare un shampoing en mélangeant, de façon connue en soi, les composés suivants :

- 5 Polymère cationique greffé et réticulé PGR 1..... 0,6 g  
 Gantrez ES 425..... 0,4 g  
 Sétacin 103 spezial..... 15 g  
 Le pH est ajusté à 8,5 avec la soude  
 Eau q.s.p..... 100 g

On applique ce shampoing sur cheveux et on rince.

- 10 On constate, comme pour les compositions 1 à 43 et 70 à 151, que les cheveux mouillés se démêlent facilement, les cheveux secs sont brillants, non électriques et ont une bonne tenue.

EXEMPLE 152

On prépare un shampoing ayant la composition suivante :

- 15 Polymère cationique PGR 1..... 0,5 g  
 Polymère anionique P3..... 0,5 g  
 Amphotère 1..... 5 g  
 T.A-1..... 5 g  
 pH 8,5

- 20 Eau q.s.p..... 100 g

Après shampoing et rinçage des cheveux on constate que les cheveux sont non électriques et ont une bonne tenue après séchage.

- 25 En remplaçant le polymère PGR 1 susnommé dans les compositions des exemples 151 et 152 par les polymères PGR-2, PGR-3, PGR-4 à PGR-17 on obtient des résultats similaires.

EXEMPLES 153 à 158

On prépare les compositions à rincer ou dénommées "rinse" suivantes, l'eau étant rajoutée en quantité suffisante pour 100 g.

Ex.	Polymère anionique	%	Polymère cationique	%	Tensio actif	%	pH	
30 153	Gantrez ES 425	0,5	K.Ia	1,5	TA-1	0,5	3	Acide tartrique
154	Gantrez ES 425	0,2	K Va	0,6	TA-1	1	7	HCl
155	28-29-30	0,6	K.Ia	0,5			8,6	triéthanol- amine
156	Gantrez ES 425	0,4	Cartarétine F.4	1			7,5	HCl
157	28-29-30	0,4	Merquat 550	0,4			8,2	HCl
35 158	Versicol E 5	0,4	Gafquat 755	0,6			8,3	HCl

En appliquant 20 g de chacune de ces compositions sur les cheveux propres, humides et essorés, et en rinçant après quelques minutes, on constate que les cheveux mouillés se démêlent facilement que les cheveux secs sont nerveux, faciles à coiffer et la tenue à la mise en plis est bonne.

EXEMPLE 159

On prépare la composition suivante :

	Polymère K.Ia.....	0,5 g
	Versicol K.11.....	0,4 g
5	pH ajusté à 8,4 avec l'acide chlorhydrique	
	Eau qsp.....	100 cc

Cette composition est utilisée comme lotion de mise en plis.

Après imprégnation des cheveux avec cette lotion on les enroule sur des rouleaux de mises en plis ayant un diamètre de 15 à 30 mm puis on sèche les cheveux par  
10 apport extérieur de chaleur. Après enlèvement des rouleaux, on obtient une mise en plis ayant une bonne tenue dans le temps, les cheveux étant, par ailleurs, non électriques et souples.

EXEMPLE 160

On prépare la composition tinctoriale suivante :

15	Alcool cétylique.....	15 g
	Cétyl stéaryl sulfate de sodium.....	4 g
	Alcool stéarylique éthoxylé (15 moles oxyde d'éthylène).....	3 g
	Alcool laurique.....	5 g
20	Polymère G 4.....	3 g
	Ammoniaque à 22° Bé.....	10 ml
	Sulfate de métadiaminoanisol.....	0,048 g
	Résorcine.....	0,420 g
	métaaminophénol base.....	0,150 g
25	Nitro paraphénylène diamine.....	0,085 g
	Paratoluylène diamine.....	0,004 g
	Acide éthylène diamine tétracétique vendu sous la dénomination Trilon B.....	1,000 g
	Eau q.s.p.....	100 g

30 On mélange 30 g de cette formule avec 45 g d'eau oxygénée à 20 volumes contenant 0,7 % de Flexan 500.

On obtient une crème lisse, consistante, agréable à l'application et qui adhère bien aux cheveux.

Après 30 minutes de pose on rince, on fait la mise en plis et on sèche.

35 Les cheveux sont brillants, nerveux, ils ont du corps, du volume.

Sur cheveux à 100 % de blancs, on obtient un blond.

EXEMPLES 161 à 164

On prépare les compositions suivantes destinées à être utilisées comme shampooings colorants :

TABLEAU V

Ex.	Polymère anionique	% g	Polymère cationique	% g	Tensio actif	% g	pH	Acidifiant ou alcalinisant
161	P-COL	1	G-4	0,2	TA-1	10	7	
162	P-COL	0,4	Polymère Ka Xb	0,6	TA-2	10	8,7	NaOH
163	P-COL	0,5	Cartarétine F4	0,5	TA-1	10	9	NaOH
164	P-COL	0,6	Merquat 550	0,4	TA-1	10	9	

- 10 L'eau étant rajoutée en quantité suffisante pour 100 g,  
on applique 20 g de chacune de ces compositions sur les cheveux, après 20 mn  
de pose, rinçage et séchage, on constate :

- pour la composition 161, appliquée sur cheveux décolorés, une coloration à reflets cendré ;
  - 15 - pour la composition 162, appliquée sur cheveux blond clair, une coloration à reflets cendré ;
  - pour la composition 163, appliquée sur cheveux blond clair, une coloration à reflets cendré ;
  - pour la composition 164, appliquée sur cheveux décolorés, une coloration à reflets cendré.
- 20

EXEMPLE 165Crème traitante

On prépare la composition suivante :

- Polymère K.Ia..... 0,5 g
- 25 Polymère 28.29.30..... 0,5 g
- Neutralisé à pH 8 par la triéthanolamine
- Alcool stéarylique oxyéthyléné à 2 moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la  
dénomination Brij 72 par la société Atlas..... 15 g
- Triéthanolamine q.s.p..... pH 8
- 30 Eau q.s.p..... 100 g

On applique 20 à 40 g de cette crème sur des cheveux propres, humides et essorés.

On laisse poser 5 minutes et on rince.

Les cheveux mouillés se démêlent facilement.

Les cheveux secs sont nerveux, faciles à coiffer et la tenue de la mise en plis

50 est bonne.

EXEMPLE 166Crème traitante

On prépare la composition suivante :

- |   |  |       |
|---|--|-------|
|   | Cartarétine F.8.....                       | 1 g   |
| 5 | Gantrez ES 425.....                        | 1 g   |
|   | neutralisé à pH 5,5 par la triéthanolamine |       |
|   | Brij 72.....                               | 18 g  |
|   | Acide tartrique p.s.p.....                 | pH 3  |
|   | Eau q.s.p.....                             | 100 g |
- 10 On applique 20 à 40 g de cette crème sur des cheveux propre, humides et essorés.  
On laisse poser 5 minutes et on rince.  
Les cheveux mouillés se démêlent facilement.  
Les cheveux secs sont nerveux, faciles à coiffer, et la tenue de la mise en plis est bonne.

EXEMPLE 167Lait

On prépare la composition suivante :

- |    |  |       |
|----|--|-------|
|    | Polymère K. Ia.....                            | 1,5 g |
|    | Gantrez ES 425.....                            | 0,5 g |
| 20 | neutralisé à pH 5,5 par la triisopropanolamine |       |
|    | T.A.-1.....                                    | 0,5 g |
|    | ACSP0.....                                     | 4 g   |
|    | Monoéthanolamide de coprah.....                | 1 g   |
|    | Acide tartrique q.s.p.....                     | pH 3  |
| 25 | Eau q.s.p.....                                 | 100 g |
- On applique 20 à 40 g de ce lait sur des cheveux propres, humides et essorés.  
On laisse poser 5 minutes et on rince.  
Les cheveux mouillés se démêlent facilement.  
Les cheveux secs sont nerveux, faciles à coiffer, et la tenue de la mise en plis est bonne.

EXEMPLE 168

On prépare la composition suivante :

- |    |                          |       |
|----|--------------------------|-------|
|    | Cartarétine F-4.....     | 0,5 g |
|    | Versicol E.5.....        | 0,2 g |
| 35 | Acide stéarique.....     | 9 g   |
|    | Acides gras de coco..... | 0,8 g |
|    | Triéthanolamine.....     | 4,5 g |
|    | Glycérine pure .....     | 5 g   |
|    | Parfum                   |       |

pH 8,5

Eau q.s.p..... 100 g

Cette composition utilisée comme mousse à raser est introduite dans un dispositif d'aérosol contenant 10 % en volume de ladite composition et 90 % en volume d'un gaz propulseur qui est un mélange de Fréon F 114 et Fréon 12 dans les proportions de 60/40.

EXEMPLE 169

On prépare la composition suivante :

Merquat 550.....	0,1 g
10 Hydagen F.....	0,2 g
Acide stéarique.....	9 g
Acides gras de coco.....	0,8 g
Triéthanolamine.....	4,5 g
Glycérine pure .....	5 g
15 Parfum	

pH 8,5

Eau qsp.....100 g

Cette composition constitue une mousse à raser.

La composition ainsi préparée est introduite dans un dispositif aérosol dans des proportions de 10 % en volume pour la composition et de 90 % du gaz propulseur identique à celui de l'exemple 168.

On constate après rinçage et rasage que la peau a un toucher souple et lisse.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'une des variantes de l'invention consistant à former l'association d'un polymère cationique avec un polymère anionique sur les cheveux.

EXEMPLE 170

On prépare les deux compositions suivantes :

Composition S<sub>1</sub> :

Polymère Ka Xb.....	1 g
30 pH ajusté à 5 avec HCl.....	
Eau qsp.....	100 g

Cette composition peut contenir un colorant destiné à colorer la solution.

Composition S<sub>2</sub> :

Cantrez ES 425 neutralisé.....	0,6 g
35 Alcoyl (C12 C14) éther sulfate de sodium oxyéthyléné à 2,2 moles d'oxyde d'éthylène	
pH est ajusté à 7,5 avec de la soude	
Eau qsp.....	100 g

Cette composition peut contenir un parfum et des colorants destinés à colorer

40 la composition.

On applique la première composition  $S_1$  qui constitue un pré-shampooing sur les cheveux, après quelques minutes d'application on rince à l'eau et on effectue un shampooing avec la composition  $S_2$ . Après rinçage et séchage, les cheveux ont un aspect souple, sont non électriques et ont une bonne tenue dans le temps.

5

EXEMPLE 171

On procède comme indiqué dans l'exemple 170 en utilisant, toutefois, les compositions  $S_1$  et  $S_2$  suivantes :

Composition  $S_1$  :

Polymère IV b..... 0,5 g  
 10 Eau qsp..... 100 g

Composition  $S_2$  :

Flexan 500..... 0,5 g  
 AST 1214..... 10 g  
 pH 7  
 15 Eau qsp..... 100 g

On constate des résultats similaires à ceux indiqués dans l'exemple 170.

EXEMPLES 172 à 177

Le tableau VI suivant est destiné à illustrer d'autres compositions utilisables dans un procédé en deux temps. On prépare séparément les parties des compositions  
 20 suivantes figurant dans le tableau n° VI.

On applique 20 g de la partie I. On laisse poser quelques minutes. Sans rinçage, on applique 20 g de la partie II.

On malaxe bien pour assurer l'homogénéité du mélange. On rince. Les cheveux mouillés se démêlent facilement. Les cheveux secs sont nerveux, faciles à coiffer  
 25 et la tenue de la mise en plis est bonne.

EXEMPLES 178 à 184

On prépare les parties des compositions suivantes figurant dans le tableau n°  
 On applique 20 g de la partie I correspondant aux exemples 178 à 184. On laisse  
 poser quelques minutes. Sans rinçage, on applique 20 g de la partie II corres-  
 30 pondant aux exemples 179 à 185 du tableau n° VII.

On malaxe bien pour assurer l'homogénéité du mélange. On rince. Les cheveux mouillés se démêlent facilement. Les cheveux secs sont nerveux, faciles à coiffer et la tenue de la mise en plis est bonne.

TABLEAU VII - TRAITEMENT DES CHEVEUX EN DEUX TEMPS

	Exemple 178	Exemple 179	Exemple 180	Exemple 181	Exemple 182	Exemple 183	Exemple 184
<u>Partie I :</u>							
Marquat 100.....	1 g	1 g					
Polymère G. 5.....			1 g	1 g	1 g	1 g	
Onamer M.....							1 g
G-12.....							6,3
pH spontané.....	5,8	5,8	6,7	6,7	7,3	7,3	100 g
Eau q.s.p.....	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	
<u>Partie II :</u>							
Cantrez ES 425.....	1 g		1 g		1 g		
neutralisé à 100 % par la soude Flexan 500		1 g		1 g		1 g	
Polymère 28.29.30.....							
neutralisé à 100 % par la triéthanol- amine							1 g
Versicol E.5.....							3
pH spontané.....	7,3	7,2	7,3	7,7	7,3	7,7	100 g
Eau q.s.p.....	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	

TABLEAU VI - PROCEDE DE TRAITEMENT DES CHEVEUX EN DEUX TEMPS

	Exemple 172	Exemple 173	Exemple 174	Exemple 175	Exemple 176	Exemple 177
<u>Partie I</u>						
Polymère K.Ia.....	0,8 g	-	-	3 g	-	-
Cartarétine F. 8.....	-	0,8 g	-	-	4 g	-
G. 4.....	-	-	0,8 g	-	-	3 g
T.A. 1.....	10 g	10 g	10 g	-	-	-
Acide tartrique q.s.p.....	pH 5,7	pH 5,2	pH 5,8	pH 7,4	pH 6,5	-
Eau q.s.p.....	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g pH 5,1
<u>Partie II</u>						
28.29.30.....	0,8 g	0,8 g	0,8 g	-	-	-
neutralisée à pH 8 par la triéthanolamine	-	-	-	1 g	2 g	1 g
Gantrez ES 425.....	-	-	-	1 g	1 g	1 g
neutralisée à pH 5,5 par la triéthanolamine	-	-	-	-	-	-
T.A. - 1.....	pH 8	pH 8	pH 8	pH 5,1	pH 5	pH 5,1
Triéthanolamine q.s.p.....	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g
Acide tartrique q.s.p.....						
Eau q.s.p.....						



EXEMPLE 185

De la même façon que pour les exemples 172 à 184, on prépare les compositions suivantes :

Composition S<sub>3</sub> :

- 5      G 14..... 1    g  
          Monoéthanolamine qsp..... pH 6,3  
          Eau qsp..... 100 g

Composition S<sub>4</sub> :

- 10      Résine TV 242 neutralisée  
          à 100 %..... 1    g  
          pH ajusté à 6,4 par la soude  
          Eau qsp..... 100 g

En appliquant successivement ces deux compositions sur les cheveux, on observe des résultats similaires à ceux mentionnés pour les exemples 172 à 184.

EXEMPLE 186

- 15      On procède de la même façon que celle indiquée dans l'exemple 185 en utilisant successivement et dans l'ordre les compositions suivantes :

Composition S<sub>5</sub> :

- 20      Reten 220..... 1,25 g  
          pH 7  
          Eau qsp..... 100 g

Composition S<sub>6</sub> :

- 25      Reten 421..... 1    g  
          pH 3  
          Eau qsp..... 100 g

On observe comme précédemment une amélioration de la tenue des cheveux et une facilité de peignage.

EXEMPLES 187 à 193

- 30      Les exemples suivants sont destinés à illustrer des shampooings consistant à appliquer successivement et dans l'ordre les parties I et II figurant dans le tableau qui suit.

On imprègne tout d'abord les cheveux mouillés avec la partie I puis après quelques minutes de pose, on rince puis on applique la partie II, en imprégnant bien les cheveux. Après quelques minutes de pose, on rince et on sèche les cheveux.

- 35      les cheveux.

Les cheveux mouillés et traités sont faciles à démêler et les cheveux secs sont nerveux, non électriques et ont une bonne tenue dans le temps.

TABLEAU VIII - EXEMPLE DE SHAMPOOING--

Ex. N°	PARTIE I						PARTIE II					
	Polymère	% g	Tensio actif	% g	pH	Acide ou base	Polymère	% g	Tensio actif	% g	pH	Acide ou base
187	JR 400	0,5	AST1214	15	8,1		Résine TV 242	0,5	TA-1	10	5	
188	AZA-1	1	TA-2	10	7		Gantrez ES 425	0,5	Akypo RLM 100	10	7	
189	KI	1	TA-1	10	6		Gantrez ES 425	0,5	"	10	7,5	
190	Polymine P	1	TA-1	10	7	HCl	Gantrez ES 425	0,5	AST 1214	10	7	HCl
191	Onamer M	0,5	TA-1	10	7,5	NaOH	28 - 29 - 30	0,5	AST 1214	10	7	HCl
192	Bromure de poly-1 butyl-4 vinylpyridinium	0,6	TA-1	10	6	NaOH	28 - 29 - 30	0,5	AST 1214	15	7	NaOH
193	Catrex	0,6	Myrj 53	10	7,5		Gantrez ES 225	0,3	Sardopan DTC	8	7	

EXEMPLE 194

On prépare les compositions suivantes :

Composition S<sub>7</sub> :

- Copolymère acide adipique / diméthylaminohydroxypropyl / diéthylènetriamine  
 5 vendu sous la dénomination Cartarétine F.4 par la société Sandoz.....0,8 g  
 Terpolymère d'acétate de vinyle / acide crotonique / vinyl. nédecanoate  
 vendu sous la dénomination Résine 28.29.30 par la société  
 National Starch.....0,8 g  
 (pH 8 avec la triéthanolamine)  
 10 TA-1.....10,0 g

Monoéthanolamine qsp.....pH 9,5

Eau qsp.....100 ml

Le pH de la composition S<sub>7</sub> est choisi pour empêcher la précipitation des deux polymères.

15 Composition S<sub>8</sub> :

Acide tartrique qsp.....pH 2,5

Eau qsp.....100 ml

On applique sur cheveux mous et fins, propres et humides, 20 ml de la composition S<sub>7</sub>.

- 20 Après quelques minutes de pose on applique la composition S<sub>8</sub>. L'application se fait en malaxant les cheveux pour bien mélanger les deux parties. On obtient ainsi un pH de 7, auquel les deux polymères en présence précipitent sur les cheveux.

On laisse poser 10 minutes et l'on rince à l'eau. On fait la mise en plis et

- 25 1 'on sèche les cheveux.

Les cheveux séchés sont durcis. Ils sont nerveux, brillants et ont du corps et du volume.

EXEMPLE 195

On procède de la même façon qu'indiqué dans l'exemple 194 en remplaçant,

- 30 toutefois, la Cartarétine F. 4 par le polymère K. Ia.

On obtient les mêmes résultats.

EXEMPLE 196

On prépare les compositions suivantes :

Composition S<sub>9</sub> :

	Cartarétine F. 8.....	3 g
5	Gantrez ES 425.....	1 g
	neutralisée à pH 5,5 par la triéthanolamine	
	Acide tartrique qsp.....	pH 3
	T.A-1.....	1 g
	Eau qsp.....	100 g

10 Composition S<sub>10</sub> :

	Monoéthanolamine à 5 %.....	22 g
	pH 10,8	
	Eau qsp.....	100 g

On obtient les mêmes résultats qu'avec les compositions S<sub>7</sub> et S<sub>8</sub> de l'exemple  
15 194.

EXEMPLE 197

On prépare les compositions destinées à la permanente suivantes:

Composition S<sub>11</sub> :Liquide réducteur :

20	- Acide thioglycollique.....	3 g
	- Acide thiolactique.....	2 g
	- Ammoniaque à 22° Bé.....	4 g
	- Triéthanolamine.....	3,5 g
	- Cartarétine F.8.....	1 g
25	- Parfum.....	
	- Colorant	
	- Eau qsp.....	100 g

Composition S<sub>12</sub> :Liquide fixateur :

30	- Bromate de potassium.....	9,5 g
	- Flexan 130.....	1 g
	- Acide tartrique .....	pH 6,5
	- Parfum	
	- Colorant	
35	- Eau qsp.....	100 g

Sur cheveux sensibilisés, le liquide réducteur s'applique très facilement et pénètre profondément dans les cheveux.

Après rinçage et application du liquide fixateur, on observe une frisure très

forte et très régulière.

Après séchage, la tenue de la coiffure est particulièrement bonne.

#### EXEMPLES 198 à 200

On prépare les compositions suivantes :

	<u>Ex. 198</u>	<u>Ex. 199</u>	<u>Ex. 200</u>
5			
Cartarétine F.8.....	1,5 g	6 g	1,5 g
Cantrex ES 425.....	0,5 g.....	3 g.....	0,5 g
neutralisée à pH 7,5 par la triiso- propanolamine			
10 TA-1.....	0,5 g.....	3 g.....	-
Acide tartrique qsp.....	pH 3 .....	pH 3.....	pH 3
Eau qsp.....	100 g.....	100 g....	100 g

On lyophilise les compositions.

#### EXEMPLE 201

15 On procède de même pour la composition suivante :

Cartarétine F. 8..... 1,5 g  
 28.29.30..... 0,5 g  
 neutralisé à pH 8 par la triéthanolamine  
 Soude qsp..... pH 9,9

20 Eau qsp..... 100 g

On lyophilise la composition.

Au moment de l'emploi on introduit 0,5 g de lyophilisats de l'exemple 198, 200 ou 201 dans 25 g d'eau, et on applique sur cheveux. Les cheveux ainsi traités, après séchage sont nerveux et ont une bonne tenue dans le temps.

25 On introduit 0,12 g de lyophilisat de l'exemple 199 dans 25 g d'eau et on applique sur cheveux. On constate des résultats similaires.

EXEMPLES 202 à 206

Les exemples suivants sont destinés à illustrer une variante de l'invention consistant à former, tout d'abord, un complexe avec le polymère anionique et le polymère cationique et à l'appliquer ensuite sur les cheveux au moyen d'un agent permettant le transfert et la fixation.

EXEMPLE 202

On prépare la composition suivante :

1 g du produit résultant de la complexation du chlorure du polymère G-2

avec le polymère vendu sous la dénomination Aristoflex

10 A, présents dans des proportions stochiométriques, est mélangé avec 15 g du tensio actif vendu sous la dénomination AKYPO RLM 100. Le pH est ajusté à 8 avec de la soude, et de l'eau est ajoutée pour compléter la composition à 100 g. On introduit également du parfum et des colorants pour colorer la composition.

La composition ainsi préparée est appliquée sur les cheveux qui en sont imprégnés.

15 Après rinçage et séchage, les cheveux présentent une bonne tenue dans le temps.

On obtient des résultats similaires en appliquant des compositions suivantes :

TABEAU IX

Ex.	Complexe		% g	Tensio actif	%	pH	Acide ou base
	Polymère anionique	Polymère cationique					
203	28-29-30	G - 4	0,9	Akypo RLM 100	10	8,2	NaOH
204	Sel de sodium de la carboxy méthyl cellulose	G-12	1	AST 1214	12	3	HCl
205	Flexan 500	G-4	1	AST 1214	25	7,5	NaOH
206	Flexan 130	G-4	1,5	AST 1214	15	7,8	NaOH

EXEMPLES 207 à 209

On obtient une mise en plis ayant une bonne tenue dans le temps, avec un effet de poudrage quasi nul pour les compositions suivantes (tableau X), appliquées sur des cheveux humides et essorés, suivant les procédés habituels.

5	Ex.	Polymère anionique	% g	Polymère cationique	% g	Solvant	d <sup>c</sup> alcool	pH
	207	Gantrez ES 425	1	Gafquat 734	1	Alcool éthylique	10°	8,3
	208	"	1	KIa	1	"	70°	9,2
10	209	"	1	Cartarétine F8	1	"	10°	8,9

L'eau étant rajoutée en quantité suffisante pour 100 g.

EXEMPLES 210 à 212

On prépare les compositions illustrées dans le tableau XI suivant :

15	Ex.	Polymère anionique	% g	Polymère cationique	% g	Tensio-actif	% g	Solvant	pH
	210	Gantrez ES 425	1	Cartarétine F8	1			Alcool éthylique 10°	8,9
	211	28-29-30	0,5	Cartarétine F4	0,5	TA-1	0,5	Alcool éthylique 50°	9,5
20	212	P3	0,25	Cartarétine F4	0,5			Alcool éthylique 50°	9,5

On applique chacune de ces compositions sur les ongles et on constate, après séchage, au bout de quelques minutes, un durcissement de ceux-ci.

EXEMPLES 213 à 217

Les shampoings ayant les compositions suivantes ont été préparés.

Ex.	Polymère				Tensio actif	%g	pH	alcalinisant ou acidifiant	
	Anionique	% g	Cationique	% g					
5	213	28-29-30	0,4	K. Ia	0,6	Amphosol DMC/MCA	8	8,8	HCl
	214	28-29-30	0,4	K. Ia	0,6	Steinapon AMB 13 DehytonAB30	8	8,5	HCl
10	215	28-29-30	0,4	K. Ia	0,6	Amphotère 1	10	8	HCl
	216	Gantrez ES 425	0,2	KAXb	0,3	Dériphat 160	10	7,5	HCl
15	217	Gantrez ES 425	0,4	KAXb	0,6	Aromox DM 14 TA-1	5 5	8,5	HCl

On imprègne les cheveux respectivement avec ces différents shampoings après avoir laissé poser quelques minutes on rince.

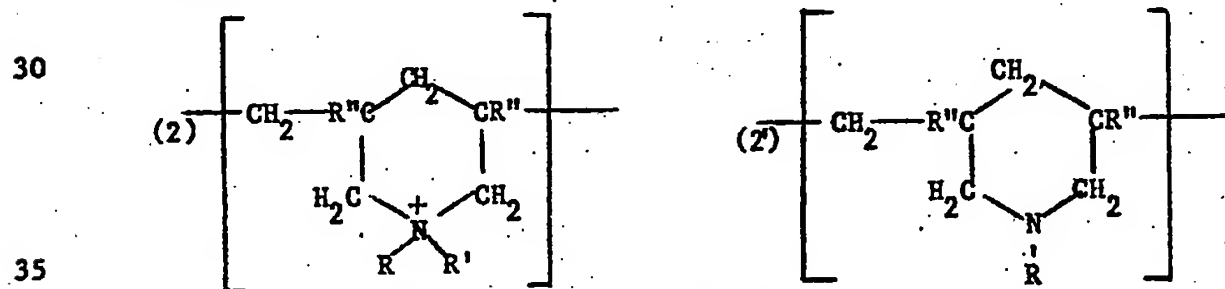
On constate que les cheveux mouillés se démêlent facilement, ont un beau lustre et ne sont pas poisseux.

20 Les cheveux séchés sont brillants, non électriques et ont une bonne tenue au cours du temps.



# REVENDICATIONS

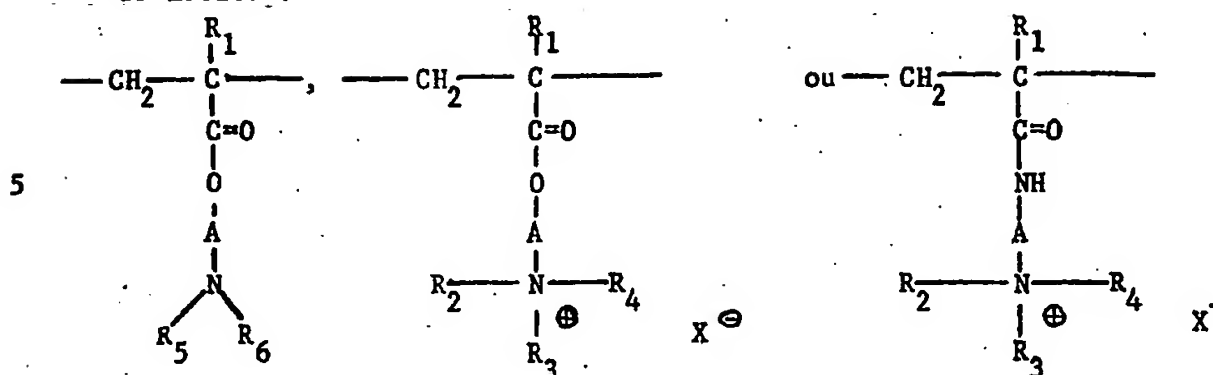
1. Composition de traitement des matières kératiniques, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un polymère anionique et au moins un polymère cationique, en milieu solvant.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'elle contient, à titre de polymère anionique, un polymère comportant des motifs sulfoniques, carboxyliques ou phosphoriques, et ayant un poids moléculaire compris entre 500 et 5 millions.
3. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'elle contient, à titre de polymère cationique, un polymère comportant des motifs amine primaire, secondaire, tertiaire, quaternaire, ayant un poids moléculaire compris entre 500 et 2 millions.
4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un agent tensio-actif anionique, cationique, non ionique ou amphotère ou leur mélange.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait qu'elle contient un agent tensio-actif non ionique, faiblement anionique, amphotère ou leur mélange.
6. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le milieu solvant est constitué par un milieu aqueux.
7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que le solvant est choisi parmi les monoolcools, les polyalcools, les éthers de glycol, les esters de glycol et d'acides gras, le chlorure de méthylène utilisés seuls ou en mélange.
8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que le polymère cationique est choisi parmi :
  - 1) les dérivés quaternaires d'éther de cellulose ;
  - 2) les cyclopolymères solubles dans l'eau choisis parmi les homo ou copolymères de formule :



dans laquelle R'' désigne hydrogène ou méthyle, R et R' désignent indépendamment l'un de l'autre, un groupement alcoyle ayant 1 à 22 atomes de carbone, un groupement hydroxylcoyle, un groupement amidoalcoyle et où R et R' peuvent désigner, conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un groupement hétéro-

40 cyclique tel que pipéridinyle ou morpholinyle associé à un anion cosmétiquement acceptable ;

3) les homo ou copolymères cationiques dérivés d'acide acrylique ou méthacrylite de motifs :



dans lequel  $\text{R}_1$  est H ou  $\text{CH}_3$ .

10 A est un groupe alcoyl linéaire ou ramifié de 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe hydroxyalcoyl de 1 à 4 atomes de carbone,

$\text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4$  identiques ou différents sont un groupe alcoyl, ayant 1 à 18 atomes de carbone ou benzyl.

15  $\text{R}_5, \text{R}_6$  désigne H ou alcoyl ayant 1 à 6 atomes de carbone, X désigne halogène, métho-sulfate.

4) Les polymères cationiques choisis parmi les polymères de formule  $\text{A-Z-A-Z-}$  dans laquelle A désigne un radical comportant deux fonctions amine et de préférence

$\text{--N--}$  et Z désigne le symbole B ou B' identiques ou différents désignant un radical alkylène non substitué ou substitué par des groupements hydroxyle et

20 pouvant comporter en outre des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, 1 à 3 cycles aromatiques et/ou hétérocycliques ; les polymères de formule  $\text{A-Z}_1\text{A-Z}_1\text{--}$  dans laquelle A a la même signification que ci-dessus et  $\text{Z}_1$  désigne le symbole  $\text{B}_1$  ou  $\text{B}'_1$  et signifie au moins une fois  $\text{B}'_1$ ,  $\text{B}_1$  étant un radical alkylène ou hydroxy-alkylène,  $\text{B}'_1$  étant un radical alkylène non substitué ou substitué par un ou

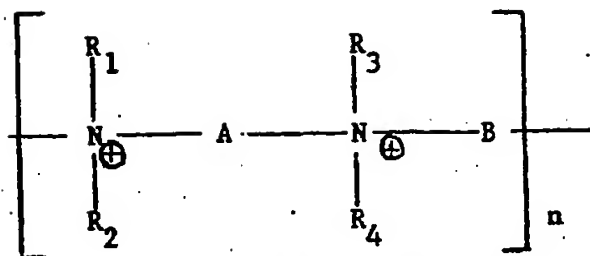
25 plusieurs radicaux hydroxyle et interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote substitué par une chaîne alkyle éventuellement interrompue par un atome d'oxygène et comportant une ou plusieurs fonctions hydroxyle et/ou carboxyle ; des polymères de formule  $\text{A'-Z'-A'-Z'-}$  dans laquelle A' désigne un mélange de radicaux :



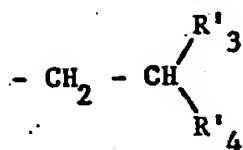
et  $\text{Z}'$  a les significations indiquées pour  $\text{B}_1, \text{B}, \text{B}'$  ou  $\text{B}'_1$  les sels d'ammonium quaternaire et les produits d'oxydation des polymères  $\text{A-Z-A-Z-}$  et  $\text{A-Z}_1\text{A-Z}_1\text{--}$ .

35 5) Les polymères quaternaires :

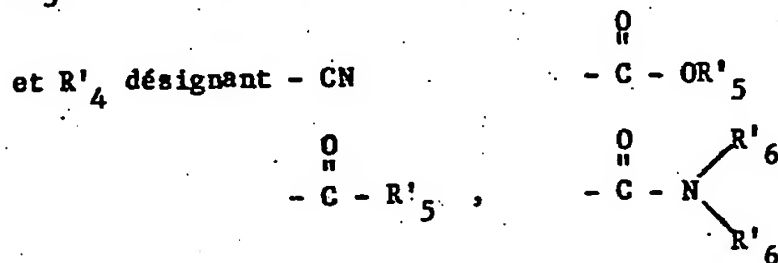
I - à base de motifs récurrents de formule :

2nX<sup>⊖</sup>

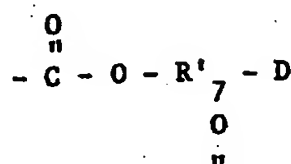
- 5 - avec  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$ , égaux ou différents représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques ou arylaliphatiques contenant au maximum 20 atomes de carbone ou des radicaux hydroxyaliphatiques inférieurs,
- ou bien  $R_1$  et  $R_2$  et  $R_3$  et  $R_4$ , ensemble ou séparément constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont attachés, des hétérocycles contenant éventuellement un
- 10 second hétéroatome autre que l'azote,
- ou bien  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  représentent un groupement



- 15  $R'_3$  désignant hydrogène ou alcoyle inférieur



20



ou bien  $-C(=O)-NH-R'_7-D$

25

$R'_5$  désignant alcoyle inférieur

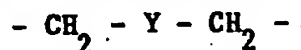
$R'_6$  désignant hydrogène ou alcoyle inférieur

$R'_7$  désignant alcoylène

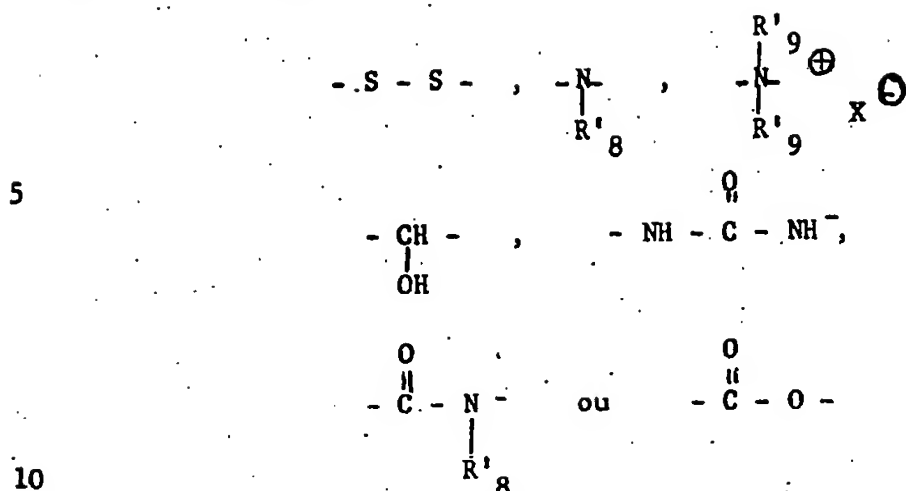
D désignant un groupement ammonium quaternaire,

- A et B peuvent représenter des groupements polyméthyléniques contenant de 2
- 30 à 20 atomes de carbone pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés et pouvant contenir, intercalés dans la chaîne principale un ou plusieurs cycles aromatiques

ou un ou plusieurs groupements



avec Y désignant O, S, SO, SO<sub>2</sub>



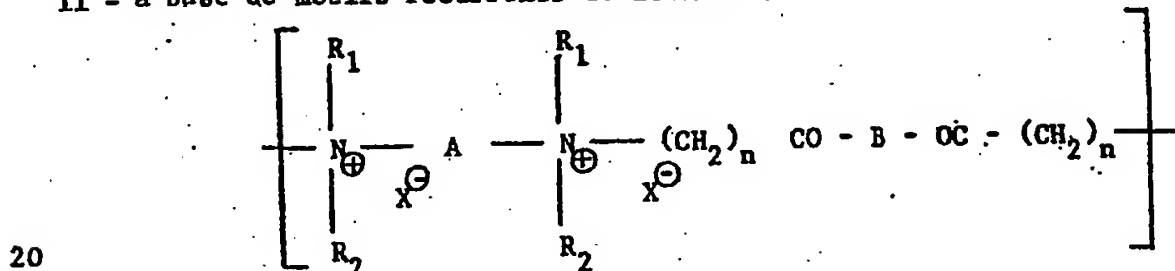
avec R'<sub>8</sub> désignant hydrogène ou alcoyle inférieur

R'<sub>9</sub> désignant alcoyle inférieur

ou bien A et R<sub>1</sub> et R<sub>3</sub> forment avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont attachés, un cycle pipérazine, B peut également désigner

15 - X<sup>⊖</sup> est un anion dérivé d'un acide minéral ou organique,  
ou

II - à base de motifs récurrents de formule :

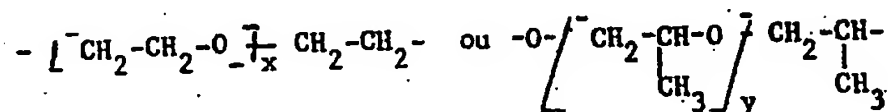


dans laquelle :

A désigne un radical alcoylène ou hydroxyalcoylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ;

B désigne :

25 (a) un reste de glycol de formule -O-Z-O-  
où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié  
ou un groupement répondant aux formules



où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen ;

(b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de la pipérazine de formule :



(c) un reste de diamine bis-primaire de formule :



où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou le radical bivalent  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  ;

(d) un groupement uréylène de formule  $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$

$\text{R}_1$  désigne un radical alcoyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ;

10  $\text{R}_2$  désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié comportant de 1 à 12 atomes de carbone, les radicaux  $\text{R}_2$  peuvent également désigner des groupements méthylène reliés entre eux et formant avec A, lorsque A désigne un radical éthylène et les deux atomes d'azote, un radical bivalent dérivé de la pipérazine répondant à la formule :

15

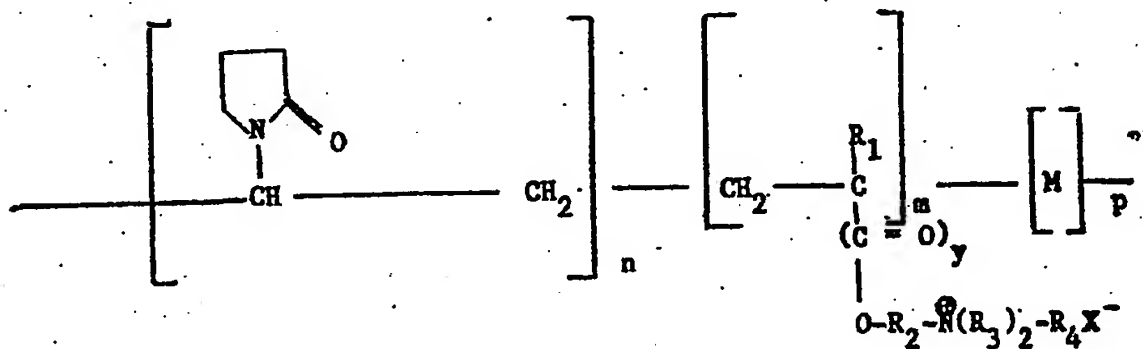


$\text{X}^-$  désigne un halogénure et, en particulier, bromure ou chlorure,

n désigne le nombre 1 ou un nombre entier de 3 à 10.

6) Les copolymères dérivés de N-vinylpyrrolidone de formule :

20



dans laquelle n est compris entre 20 et 99 mole%, m est compris entre 1 et 80 mole %, p représente 0 à 50 mole %,  $n + m + p = 100$ , y désigne 0 ou 1,  $\text{R}_1$  représente H ou  $\text{CH}_3$  ;

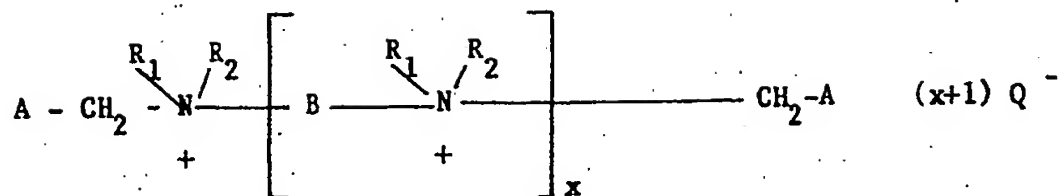
25

$\text{R}_2$  désigne  $-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-$  ou  $\text{C}_x\text{H}_{2x}$  où x varie entre 2 et 18 ;

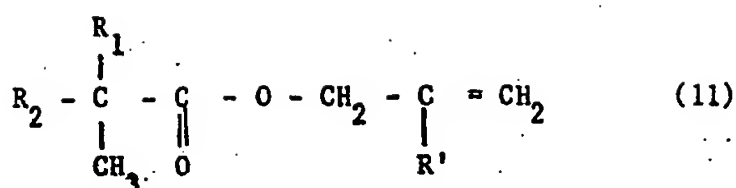
$\text{R}_3$  désigne  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,   $\text{CH}_2-$ ,  $\text{R}_4$  désigne  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,

X désigne Cl, Br, I,  $1/2 \text{SO}_4$ ,  $\text{HSO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_4$ , M est un motif monomère résultant de l'hétéropolymérisation ;

- 7) Les polyaminoamides éventuellement réticulés.
  - 8) Les polyalkylène amines éventuellement alcoylées ou alcoylées.
  - 9) Les polymères contenant dans leur chaîne des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium.
  - 5 10) Les résines urée formaldéhyde.
  - 11) Les condensats de polyamine et d'épichlorhydrine.
  - 12) Les homo ou copolymères de vinylbenzylammonium.
  - 13) Les polyureylènes quaternaires.
  - 14) Les polymères colorants constitués par un mélange de polymère cationique
  - 10 hydrosoluble comportant des groupements amines secondaires, tertiaires ou ammonium quaternaires, qui, ou bien font partie de, ou bien servent à l'accrochage direct ou indirect de composés porteurs de groupements chromophore ou chromogène arylque ou arylaliphatique, étant entendu que si la chaîne principale comporte des groupements amine faisant partie desdits composés porteurs
  - 15 susnommés, elle comporte nécessairement en outre au moins 10 % des groupes amines aliphatiques par rapport au nombre total des groupements amine de la chaîne.
  9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que le polyamino amide réticulé est choisi parmi :
  - 20 a) Les polyamino amides réticulés, alkylés ou non, obtenus par réticulation d'un polyamino amide préparé par polycondensation d'un composé acide sur une polyamine, avec un agent réticulant choisi parmi les épihalohydrines, les diepoxydes, les dianhydrides, les anhydrides non saturés, les dérivés bis-insaturés dans une proportion comprise entre 0,025 et 0,35 mole par groupement amine du polyamino
  - 25 amide.
  - b) Les polyamino amides réticulés solubles dans l'eau obtenus par réticulation d'un polyamino amide susdéfini avec un agent réticulant choisi parmi
  - I - les bishalohydrines, les bis azétidinium, les bis haloacyles diamines, les bis halogénures d'alcoyle.
  - 30 II - Les oligomères obtenus par réaction d'un composé du groupe I ou des épihalohydrines, des diépoxydes, des dérivés bis insaturés, avec un composé bifonctionnel réactif vis-à-vis de ces composés.
  - III - Le produit de quaternisation d'un composé du groupe I et des oligomères du groupe II
  - 35 comportant des groupements amines tertiaires alcoylables avec un agent alcoylant dans une proportion de 0,025 à 0,35 moles par groupement amine polyamino-amide.
  - c) Les dérivés de polyamino amides solubles dans l'eau résultant de la condensation de polyalcoylène polyamines avec des acides polycarboxyliques suivie d'une
  - 40 alcoylation par des agents bifonctionnels de formule :
-



- 5 où x désigne un nombre entier compris entre 0 et 7
- A désigne un groupement  $\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \quad \text{O} \end{array}$  ou  $\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{R}_3 \end{array}$
- $\text{R}_3$  désignant halogène
- $\text{R}_1$  et  $\text{R}_2$  désignent un groupement alcoyle ou hydroxyalcoyle inférieur,  $\text{Q}^-$  désigne halogène, sulfate, méthosulfate
- 10 B représente un radical alcoylène, un radical
- $-\text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 -$ ,  $-(\text{CH}_2)_y - \text{NH} - \text{CO} - \text{NH} - (\text{CH}_2)_y -$
- y est un nombre entier variant entre 1 et 4.
- d) Les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène polyamine comportant
- 15 deux groupements amine primaire et au moins un groupement amine secondaire avec un acide dicarboxylique choisi parmi l'acide diglycolique, et des acides dicarboxyliques aliphatiques saturés ayant 3 à 8 atomes de carbone, le rapport molaire entre la polyalkylène polyamine et l'acide dicarboxylique étant compris
- entre 0,8 : 1 et 1,4 : 1 ; le polyamide en résultant étant amené à réagir avec
- 20 l'épichlorhydrine dans un rapport molaire d'épichlorhydrine par rapport au groupement amine secondaire du polyamide compris entre 0,5 : 1 et 1,8 : 1.
10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait que le polymère anionique est choisi parmi les polymères comportant :
- a) au moins un motif sulfonique du groupe constitué par les sels d'acide polystyrène sulfonique, les sels de métaux alcalins ou alcalino terreux d'acides sulfoniques dérivés de la lignine,
- 25 b) au moins un motif acide crotonique,
- c) au moins un motif acide acrylique ou méthacrylique,
- d) au moins un motif éthylène  $\alpha$ - $\beta$ -dicarboxylique ou
- 30 e) au moins un motif choisi parmi les motifs acide allyloxyacétique, méthallyloxyacétique, allyl oxy-3 propionique, allylthioacétique, allylaminoacétique, vinylacétique, vinyloxyacétique, crotyloxyacétique, butenoïque-3, pentenoïque-4 undécenoïque-10, allylmalonique, maléamique, itaconamique, N-mono ou dihydroxy alcoyl maléamique ou itaconamique.
- 35 11. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que les dérivés d'acide crotonique sont choisis parmi :
- a) les polymères greffés d'esters vinyliques, et esters d'acide acrylique ou méthacrylique, seuls ou en mélange, copolymérisés avec l'acide crotonique, greffés sur des polyalcoylèneglycols dont les groupes  $\text{OH}$  terminaux sont, éventuellement, étherifiés
- 40 ou estérifiés, ou sur des oxydes de polyalcoylèneglycols azotés ;
- b) les polymères greffés et réticulés résultant de la copolymérisation d'un monomère non ionique, d'acide crotonique, de polyéthylèneglycol et d'un réticulant ;
- c) les terpomères dérivant :
- d'acide crotonique ; d'acétate de vinyle ; d'un éther allylique ou méthallylique de formule :



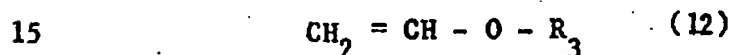
dans laquelle :

- 5 R' représente un atome d'hydrogène ou un radical - CH<sub>3</sub> ;  
 R<sub>1</sub> représente une chaîne hydrocarbonée saturée linéaire ou ramifiée ayant de 1 à 6 atomes de carbone ;  
 R<sub>2</sub> représente soit le radical - CH<sub>3</sub> soit le radical - HC (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

d) les tétra et pentapolymères résultant de la copolymérisation :

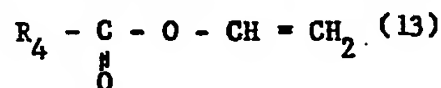
- 10 . d'acide crotonique ;  
 . d'acétate de vinyle ou de propionate de vinyle ;  
 . d'un ester allylique ou méthallylique de formule 11 ;  
 . d'un monomère choisi parmi :

- un éther vinylique de formule :



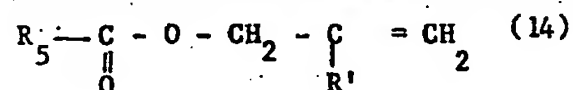
où R<sub>3</sub> désigne un radical alkyle

- un ester vinylique à chaîne grasse de formule :



20 où R<sub>4</sub> est un radical alkyle linéaire ayant de 7 à 11 atomes de carbone.

- un ester allylique ou méthallylique de formule :



25 où R' est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle et R<sub>5</sub> est un radical alkyle.

- e) les terpolymères d'acétate de vinyle, acide crotonique et d'ester vinylique d'un acide monocarboxylique aliphatique saturé ramifié en position α, ayant au moins 5 atomes de carbone dans le radical carboxylique.
- 30

12. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que le polymère à motif d'acide crotonique est choisi parmi

a) les copolymères obtenus par copolymérisation

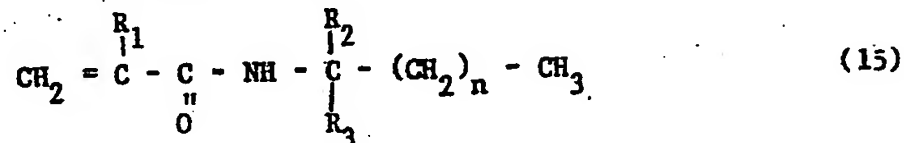
- . d'esters d'alcools insaturés et d'acides saturés à courte chaîne, d'esters  
 35 d'alcools saturés à courte chaîne et d'acides insaturés ;  
 . d'acide crotonique ;  
 . d'esters d'acides à longue chaîne et d'alcool insaturé, les esters d'acides insaturés et d'un alcool saturé ou insaturé comportant 8 à 18 atomes de car-



bone ou d'un alcool de lanoline, les éthers alcoylvinyliques, alcoyl allylique, alcoyl-méthallylique, alcoyl-crotylique et les  $\alpha$ -oléfines.

- b) les polymères d'acide crotonique et leurs copolymères avec un monomère non saturé, monoéthylénique.
- 5 c) Les copolymères acétate de vinyle/acide crotonique avec des esters acryliques ou méthacryliques ou un éther alcoyl vinylique.
- d) Les copolymères acétate de vinyle/acide crotonique et d'un monomère choisis parmi les esters vinylique, allylique et méthallylique à longue chaîne carbonée.
- 10 13. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que les polymères <sup>à motif</sup> / acide acrylique ou méthacrylique sont choisis parmi :
- a) Les polymères greffés d'esters vinylique <sup>ou</sup> / d'esters d'acide acrylique ou méthacrylique seuls ou en mélange, copolymérisés avec l'acide acrylique ou méthacrylique, greffés sur des polyalcoylène glycols éventuellement étherifiés ou estérifiés
- 15 ou sur des oxydes de polyalcoylèneglycols azotés.
- b) Les polymères greffés et réticulés résultant de la copolymérisation d'un monomère non ionique, d'acide acrylique ou méthacrylique, de polyéthylèneglycol et d'un réticulant.
- c) Les ter-tétra ou penta polymères supérieurs :

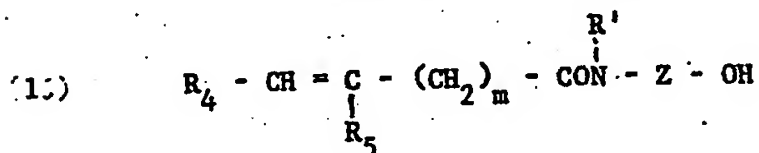
20 - d'un monomère de formule :



dans laquelle :

25  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  et  $\text{R}_3$  représentent hydrogène ou méthyle et n égal à 0 ou un nombre entier de 1 à 10

- d'un monomère soluble dans l'eau



30

dans laquelle :

$\text{R}'$  représente hydrogène ou méthyle ;

Z représente alkylène linéaire ou ramifié éventuellement substitué par une ou deux fonctions hydroxyméthyle ;

35 m est égal à 0 ou 1 ;

$\text{R}_4$  désignant H ou  $\text{COR}_6$  où  $\text{R}_6$  est OH ou  $-\text{NH}-\text{R}_7$ ,  $\text{R}_7$  désignant H ou  $-\text{Z}-\text{OH}$  et  $\text{R}_5$  désignant H ou  $\text{CH}_3$  lorsque m = 0 ou bien  $\text{R}_4$  désignant H et  $\text{R}_5$   $\text{COR}_6$ ,  $\text{R}_6$  ayant la signification susindiquée lorsque m = 1.

- d'un monomère choisi parmi l'acide acrylique ou méthacrylique éventuellement copolymérisé avec un autre monomère.

d) Les tétrapolymères de N-tertiobutylacrylamide ou N-isopropylacrylamide-acrylamide ou méthacrylamide-acide acrylique ou méthacrylique-N- vinylpyrrolidone.

5 14. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que le polymère dérivé d'acide acrylique ou méthacrylique est choisi parmi :

a) Les polymères hydrosolubles d'acide acrylique ou méthacrylique et les copolymères avec un monomère non saturé monoéthylénique et leurs mélanges.

10 b) Les homopolymères d'acide acrylique réticulés à l'aide d'un agent polyfonctionnel.

c) Les copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique avec les monomères tels que l'acrylamide ou leurs mélanges.

d) Les copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique avec l'alcool vinylique et leurs mélanges.

15 e) Les polyacrylamides comportant des groupements carboxylates.

f) Les copolymères constitués de 40 à 90 % de vinylpyrrolidone, 40 à 50 % d'un monomère d'ester vinylique et de 20 à 30 % d'acide acrylique ou méthacrylique.

15. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que le polymère <sup>à motif</sup> / acide éthylène  $\alpha$ - $\beta$ -carboxylique est choisi parmi :

20 a) Les copolymères avec des composés susceptibles d'être polymérisés contenant un groupe  $\text{>C}=\text{CH}_2$  choisi parmi les vinylesters, vinyléthers d'alkyl en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , acide acrylique, dérivés phénylvinyliques.

b) Les semi esters en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_8$  des copolymères précédents.

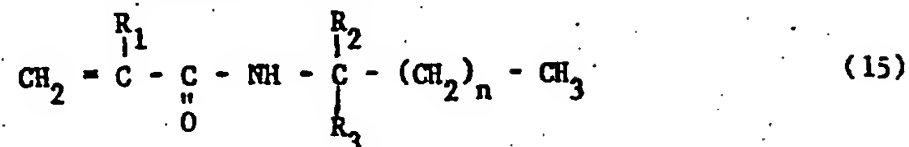
25 c) Les copolymères avec une oléfine ayant 2 à 4 atomes de carbone partiellement estérifiés par un alcanol.

d) Les copolymères avec un ester allylique ou méthallylique monoestérifiés par un alcool aliphatique ou amidifiés par une amine aliphatique, cyclique ou hétérocyclique ou

30 les terpolymères avec un ester allylique ou méthallylique et un acrylamide ou méthacrylamide dont les fonctions anhydrides sont mono estérifiées ou amidifiées, éventuellement copolymérisés avec des  $\alpha$ -oléfines, des éthers vinyliques, des esters acrylique ou méthacrylique et éventuellement l'acide acrylique ou méthacrylique ou la N-vinyl pyrrolidone.

e) Les ter-tétra-pentapolymères :

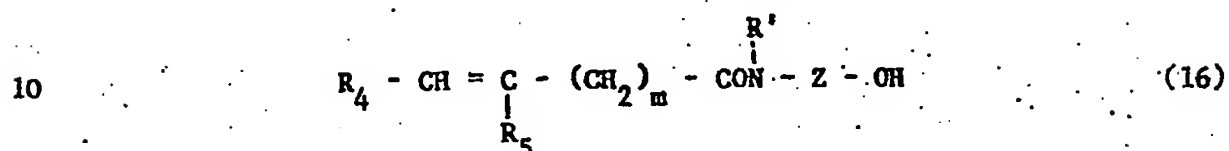
. d'un monomère de formule :



5 dans laquelle :

$\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  et  $\text{R}_3$  représentent hydrogène ou méthyle  
et  $n$  égal à 0 ou un nombre entier de 1 à 10

. d'un monomère soluble dans l'eau de formule :



dans laquelle :

$\text{R}'$  représente hydrogène ou méthyle ;

$\text{Z}$  représente alkylène linéaire ou ramifié éventuellement substitué par une ou  
15 deux fonctions hydroxyméthyle ;

$m$  est égal à 0 ou 1,  $\text{R}_4$  désignant H ou  $-\text{COR}_6$  ou  $\text{R}_6$  est OH ou  $-\text{NH}-\text{R}_7$

$\text{R}_7$  désignant H ou  $-\text{Z}-\text{OH}$  et  $\text{R}_5$  désignant H ou  $\text{CH}_3$  lorsque  $m = 0$  ou

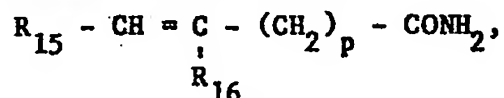
$\text{R}_4$  désigne H et  $\text{R}_5$   $\text{COR}_6$ ,  $\text{R}_6$  ayant la signification susindiquée lorsque  $m = 1$ .

. d'anhydride maléique.

20 f) Les polymères résultant de la polymérisation :

. d'un monomère de formule (15)

. d'un monomère de formule :



25  $\text{R}_{15}$  désignant H ou  $\text{COOH}$  et

$\text{R}_{16}$  H ou  $\text{CH}_3$  lorsque  $p = 0$

ou  $\text{R}_{15}$  désigne H et  $\text{R}_{16}$   $\text{COOH}$  lorsque  $p = 1$ .

. d'un monomère constitué par l'anhydride maléique, et éventuellement d'autres monomères.

30 g) Les polymères colorés à base d'anhydride maléique.

16. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que le polymère anionique est choisi parmi :

a) Les copolymères greffés et réticulés résultant de la copolymérisation :

- 35
- d'au moins un monomère non ionique ;
  - d'acide allyloxyacétique ou vinylacétique ;
  - de polyéthylèneglycol et d'un réticulant.

b) Les copolymères obtenus par copolymérisation :

- d'un ester d'alcool insaturé et d'acide carboxylique saturé à courte chaîne, d'esters d'alcool saturés à courte chaîne et d'acides insaturés.

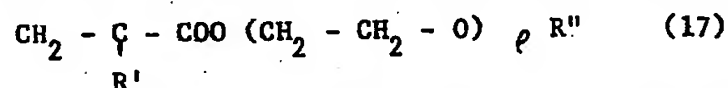
- d'un acide insaturé choisi parmi l'acide butenoïque -3, pentenoïque-4, undecénoïque -10, allylmalonique, allyloxyacétique, crotyloxyacétique méthallyloxyacétique, allyloxy-3 propionique, allylthioacétique, allyl-aminoacétique, vinyloxyacétique.
- 5 - les esters d'acides à longue chaîne et d'alcool insaturé, les esters des acides insaturés susnommés et d'un alcool saturé ou insaturé linéaire ou ramifié

c) Les tétra ou pentapolymères résultant de la copolymérisation :

- d'acide allyloxyacétique ;
- 10 - d'acétate de vinyle ou de propionate de vinyle et d'un monomère choisi parmi les composés de formules 12, 13 et 14.

d) Les copolymères obtenus par copolymérisation :

- d'au moins un monomère de formule (15) ;
- l'acide N-mono ou di-hydroxy alcoyl maléamique ou itaconamique ;
- 15 - la N-vinylpyrrolidone ou les acrylates ou méthacrylates de formule :



dans laquelle R' désigne H ou méthyle,  $\rho$  est 3 ou 4, R'' est méthyle ou éthyle et éventuellement un autre monomère.

20 c) Les copolymères obtenus par copolymérisation :

- d'au moins un monomère de formule 15 ;
- d'acide maléamique et itaconamique ;
- les monomères de formule (16) ou (17) et, éventuellement, d'autres monomères.

25 17. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une composition destinée à être rincée choisie parmi les shampooings, les lotions à rincer, les compositions tinctoriales, les mousses à raser, les crèmes ou laits de traitement des cheveux, les lotions, crèmes, laits de traitement des cheveux avant shampooing, coloration, décoloration, permanente.

30 18. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisée par le fait qu'elle contient des savons présents à raison de 10 à 30 % en poids, des émulsifiants choisis parmi les alcools gras oxyéthylénés ou polyglycérolés présents à raison de 0,5 à 25 % en poids, des sulfates d'alcoyle oxyéthylénés  
35 présents à raison de 0,5 à 15 % en poids, des amides gras présents dans des quantités variant entre 0 et 10 % en poids, des alcools gras présents dans des quantités variant entre 0 et 25 % en poids, des agents alcalinisants.

19. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisée par le fait qu'elle contient un alcool naturel ou synthétique ayant 12 à 18 atomes  
40 de carbone présents à raison de 0,5 à 25 %, des émulsifiants choisis parmi les alcools gras oxyéthylénés ou polyglycérolés présents à raison de 0,5 à 25 % en poids, des sulfates d'alcoyle oxyéthylénés présents à raison de 0,5 à 15 % en poids, des amides gras dans des quantités variant entre 0 et 10 % en poids.

20. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisée par le fait qu'elle contient des colorants choisis parmi les colorants d'oxydation, les colorants directs de la série des anthraquinoniques, azoïques, les dérivés nitrés du benzène, les indamines, les indoanilines, indophénols et que le pH est compris entre 9 et 11.
21. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un détergent présent à raison de 0,2 à 50 % en poids et de préférence de 3 à 20 % en poids, choisi parmi les détergents anioniques, cationiques, non ioniques et amphotères et des adjuvants cosmétiques choisis parmi des parfums, des colorants, des conservateurs, des épaississants, des stabilisateurs de mousse, des agents adoucissants et des résines cosmétiques, le pH étant compris entre 3 et 10.
22. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait qu'elle contient des tensio-actifs non ioniques ou cationiques pouvant être présents dans des quantités allant jusqu'à 20 % choisis parmi les produits de condensation d'un monoalcool, d'un  $\alpha$ -diol, d'un alcoylphénol ou d'un amide avec le glycidol ou des alcools, alcoylphénols, des acides gras polyéthoxylés ou polyglycérolés à chaîne grasse linéaire ayant entre 8 et 18 atomes de carbone, le pH étant compris entre 2 et 9,5.
23. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, caractérisée par le fait qu'elle contient un agent tensio-actif non ionique de formule :
- $$R_4 - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{O} \leftarrow \text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{O} \xrightarrow{p} \text{H}$$
- dans laquelle  $R_4$  désigne un radical aliphatique, cycloaliphatique ou arylaliphatique ayant 7 à 21 atomes de carbone, les chaînes aliphatiques pouvant comporter des groupements éther, thioéther, hydroxyméthylène et  $p$  est compris entre 1 et 10.
24. Composition selon l'une quelconque des revendications 22 ou 23, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus des tensio-actifs anioniques ou amphotères.
25. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme d'une émulsion non ionique ou anionique à base d'un mélange d'huiles et/ou d'alcools gras et d'alcools gras polyéthoxylés ou à base de savons.
26. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de gel contenant des épaississants présents à raison de 0,5 à 15 % en poids.
27. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de mousse à raser et contient des savons et, éventuellement, des acides gras, des stabilisateurs de mousse, des adoucissants en aérosol.
28. Composition de traitement des matières kératiniques, caractérisée par le

fait qu'elle contient un polymère anionique choisi parmi les polymères comportant :

a) au moins un motif d'acide sulfonique du groupe constitué par les sels d'acide polystyrène sulfonique, les sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux d'acide sulfonique dérivés de la lignine,

5 b) au moins un motif acide crotonique comportant au moins un autre monomère différent de l'acétate de vinyle ou les dérivés greffés et/ou réticulés tels que définis dans les revendications 11 ou 12,

c) au moins un motif d'acides insaturés définis dans la revendication 16,

d) au moins un motif d'acide acrylique ou méthacrylique tel que défini dans la  
10 revendication 13 ou 14,

e) au moins un motif éthylène  $\alpha$ - $\beta$  dicarboxylique tel que défini dans la revendication 15 et un polymère cationique.

29. Composition de traitement des matières kératiniques, caractérisée par le fait qu'elle contient <sup>comme</sup> / polymère anionique, un bipolymère acétate de vinyle/

15 a c i d e c r o t o n i q u e et un polymère cationique choisi parmi les dérivés d'éthers de cellulose, les cyclopolymères, les homo ou copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique, les dérivés de N-vinyl

pyrrolidone, les polyalkylènes amines, les polymères contenant dans leur chaîne

20 des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium, les résines urée-formaldéhyde, les condensats de polyamine et d'pichlorhydrine, les homo ou copolymères de vinyl benzylammonium, les polyureylène quaternaires, les polymères colorants, définis dans la revendication 8.

30. Composition selon la revendication 28, caractérisée par le fait que le  
25 polymère cationique est l'un quelconque des polymères définis dans la revendication 8.

31. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 28, caractérisée par le fait qu'elle contient, comme polymère cationique, un polyamino amide éventuellement réticulé ou une polyalkylène amine et comme polymère anionique un / <sup>polymère</sup> à motif d'acide éthylène  $\alpha$ - $\beta$  dicarboxylique, un polymère à motif d'acide acrylique ou méthacrylique, un polymère à motif d'acide crotonique comportant au moins un monomère différent de l'acétate de vinyle ou greffé et/ou réticulé.

32. Composition de traitement des matières kératiniques selon la revendication 31, caractérisée par le fait qu'elle contient un agent tensio-actif non ionique  
35 ou faiblement anionique ou leur mélange.

33. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 28 caractérisée par le fait qu'elle contient comme polymère cationique un cyclopolymère ou un polymère ammonium quaternaire tels que définis dans la revendication 8.

34. Composition selon la revendication 33, caractérisée par le fait qu'elle  
40 contient au moins un agent tensio-actif anionique.

35. Composition selon la revendication 34, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus au moins un tensio actif non ionique.
36. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 35, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus des polymères amphotères ou non ioniques.
- 5 37. Composition selon l'une quelconque des revendications 28 à 36, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme d'une solution dans un solvant choisi parmi l'eau, les monoalcools, les polyalcools, les éthers de glycol, les esters de glycol ou d'acide gras et le chlorure de méthylène et des adjuvants <sup>acceptables.</sup> cosmétiquement/
38. Composition selon l'une quelconque des revendications 28 à 37, caractérisée par le fait qu'elle contient des dérivés méthylolés.
- 10 39. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 38, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de lyophilisat.
40. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 39, caractérisée par le fait que le polymère cationique est présent dans une quantité comprise
- 15 entre 0,01 et 10 % et de préférence de 0,05 à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition.
41. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 39, caractérisée par le fait que le polymère anionique est présent dans une quantité comprise entre 0,01 et 10 % et de préférence comprise entre 0,02 et 5 % en poids par
- 20 rapport au poids total de la composition.
42. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 41, caractérisée par le fait que le solvant ou le tensio-actif est présent à raison de 0,1 à 70 % et de préférence à raison de 0,5 à 50 % en poids par rapport au poids total de la composition.
- 25 43. Composition de traitement de matières kératiniques, caractérisée par le fait qu'elle contient un complexe ou polysel résultant de l'association d'un polymère anionique avec un polymère cationique en milieu solvant.
44. Composition selon la revendication 43, caractérisée par le fait que le polymère cationique est choisi parmi les polymères à ammonium quaternaire ou
- 30 cyclopolymères tels que définis dans la revendication 8.
45. Composition selon la revendication 43 ou 44, caractérisée par le fait que le polymère anionique est choisi parmi les sels d'acide polystyrène sulfonique, les dérivés d'acide crotonique, les sels de sodium de la carboxyméthyl-cellulose.
- 35 46. Composition selon l'une quelconque des revendications 43 à 45, caractérisée par le fait que le complexe est formé à partir de polymères anioniques et cationiques présents dans des proportions stoechiométriques.
47. Procédé de traitement des matières kératiniques en vue de fixer un polymère anionique, caractérisé par le fait que l'on utilise, lors de l'application
- 40 dudit polymère, un polymère cationique en combinaison avec le polymère anionique,

en milieu solvant, et qu'on procède à un rinçage après application.

48. Procédé selon la revendication 47, caractérisé par le fait que l'on utilise une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 46.
- 5 49. Procédé de traitement des matières kératiniques, caractérisé par le fait que l'on applique sur lesdites matières une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 28 à 46.
50. Procédé selon la revendication 47, caractérisé par le fait que l'on applique une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendica-  
10 tions 1 à 46 à un premier pH ajusté de façon à ne pas précipiter l'association du polymère anionique et cationique et que dans un second temps et sans rinçage intermédiaire, on modifie le pH au niveau des cheveux en vue d'entraîner la précipitation de l'association polymère anionique-polymère cationique sur la matière kératinique.
- 15 51. Procédé selon la revendication 47, caractérisé par le fait que l'on applique dans un premier temps une composition contenant en solution le polymère cationique et dans un second temps on applique une seconde composition contenant le polymère anionique.
52. Procédé selon la revendication 51, caractérisé par le fait qu'au moins  
20 une des compositions contient un agent tensio-actif.
53. Procédé selon la revendication 51 ou 52, caractérisé par le fait que la première composition est à un pH n'entraînant pas la précipitation du polymère cationique et que la seconde composition est à un pH ajusté de manière à provo-  
25 quer, après application, la précipitation de l'ensemble des polymères sur les matières kératiniques.
54. Procédé de traitement de fibres kératiniques, caractérisé par le fait que l'on applique dans un premier temps, une première composition contenant un polymère cationique et un réducteur et que dans un second temps, on applique une composition neutralisante contenant un polymère anionique en vue de défriser  
30 ou onduler les cheveux.



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**